

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

~ КЛАССИКИ НАУКИ ~



МАКС ПЛАНК

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

ТЕРМОДИНАМИКА

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ
И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

СТАТЬИ И РЕЧИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1975

СЕРИЯ «К Л А С С И К И Н А У К И»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. П. Виноградов (председатель),
Б. Н. Делоне, Н. М. Жаворонков, А. А. Ившенецкий, С. П. Капица,
Б. М. Кедров, А. И. Колмогоров, Б. В. Кукаркин, С. Р. Микулинский,
Ф. А. Петровский, Л. С. Полак, Я. А. Смородинский, Н. А. Фигуровский,
А. Н. Фрумкин, Р. В. Хохлов, И. И. Шафрановский, А. Л. Яншин

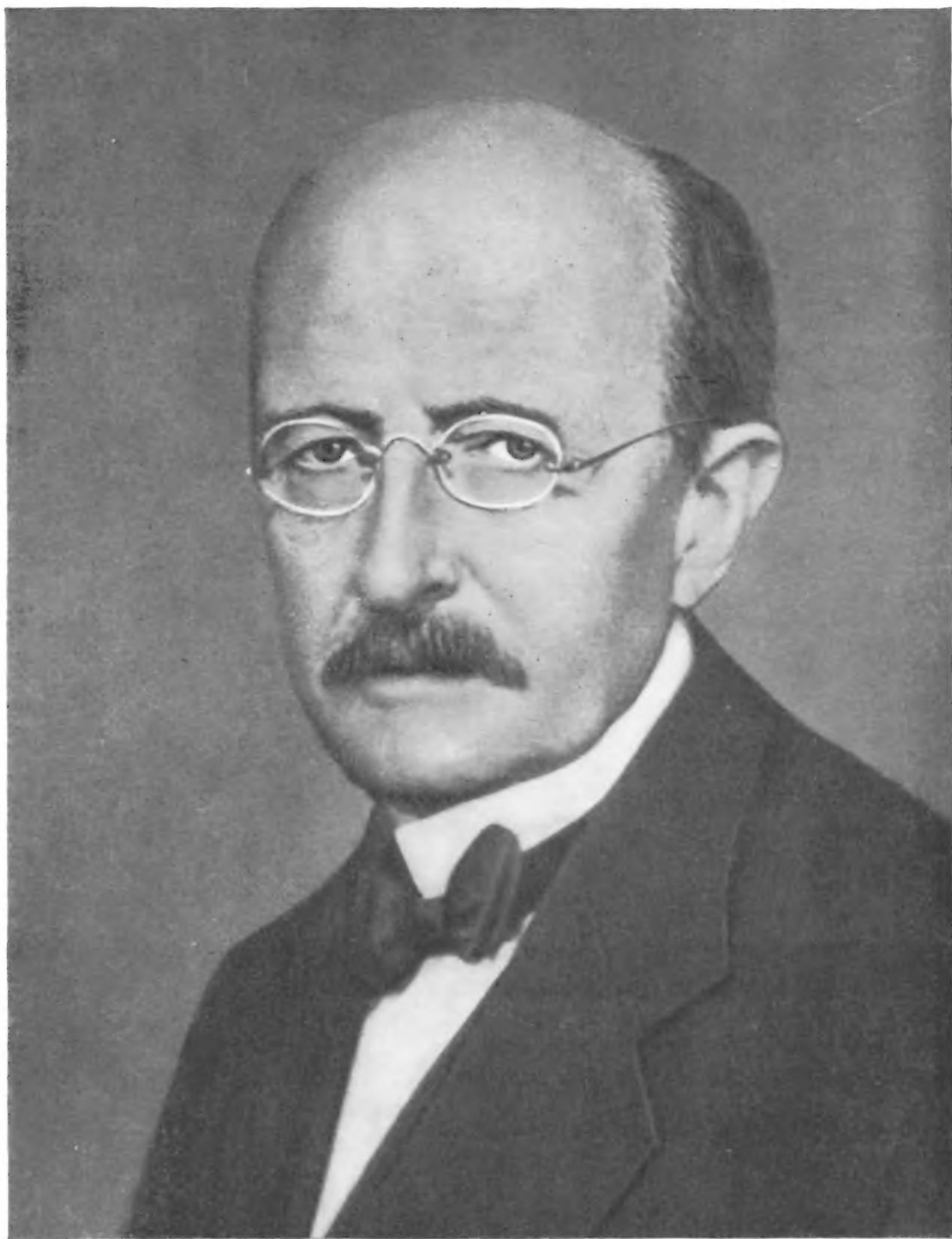
П л а н к М. Избранные труды. Термодинамика. Теория излучения и квантовая теория. Теория относительности. Статьи и речи. М., «Наука», 1975, 788 с.

В настоящее издание избранных трудов Макса Планка, одного из создателей современной физики, включены статьи по термодинамике, статистической физике, квантовой теории, специальной теории относительности, а также по общим вопросам физики и химии.

Книга представляет интерес для физиков, химиков, историков физики и химии.

Ответственный редактор *Л. С. Полак*

Составитель *У. И. Франкфурт*



Mr. Plann

ОТ РЕДАКТОРА

Работы великого немецкого физика Макса Планка имеют непреходящую ценность не только вследствие их огромной исторической важности, но и в силу широты рассмотренных в них фундаментальных физических проблем. С именем Макса Планка связано возникновение квантовой физики — именно он ввел в науку представление о кванте действия, с его именем навсегда связана универсальная постоянная h — постоянная Планка. Большое значение имеют работы Макса Планка по основам термодинамики, особенно по анализу второго начала термодинамики, по связи энтропии с термодинамической вероятностью, по распределению энергии в спектре излучения абсолютно черного тела и другим разделам физики.

Огромную роль Макс Планк сыграл в развитии современной физики, он разработал интересные методы и подходы, большинство его работ до сих пор сохраняют актуальность.

Многие книги и курсы лекций М. Планка переведены на русский язык. Поэтому предлагаемое вниманию читателя издание включает только основные оригинальные статьи Макса Планка, ранее не переводившиеся или напечатанные в малодоступных изданиях и ставшие библиографической редкостью, по следующим разделам: термодинамике, теории излучения и квантовой теории, теории относительности. Эти работы представляют большой интерес для различных кругов читателей: физиков, физико-химиков, астрофизиков, студентов физико-математических факультетов, учителей физики, инженеров, историков науки.

М. Планк был блестящим популяризатором науки; его статьи и речи того периода, когда создавалась современная физика, и сегодня читаются с неменьшим интересом, чем в годы их написания. В настоящем издании публикуются наиболее известные статьи этого плана.

Мы сочли возможным сохранить терминологию времени написания статей, оставляя без пояснения физически ясные термины, и старались

не слишком менять характерный стиль изложения М. Планка. В квадратных скобках в тексте приведены пояснения переводчиков. Научное творчество М. Планка так близко современной науке, что вряд ли было целесообразно увеличивать объем примечаний к публикуемым статьям.

В приложении даны статьи, освещающие в какой-то степени многогранное научное творчество М. Планка, а также обширная библиография. Необходимые примечания даны в тексте.

ТЕРМОДИНАМИКА

О ПРИНЦИПЕ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ *

Первое сообщение

ЗАКОНЫ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Введение

Применение второго основного закона механической теории теплоты, или принципа Карно — Клаузиуса, как известно, ограничено не только тепловыми процессами; этот закон дает возможность (аналогично первому основному закону) проведения широчайших обобщений, распространяющихся на все известные нам физические и химические явления, как это с особенной отчетливостью было подчеркнуто в последних работах Гиббса, Гельмгольца, Хорстмана и др. Однако реализация этих обобщений еще далеко не достигла возможных пределов. Основываясь на том соображении, что для рационального развития любого этапа познания природы в высшей степени интересно как можно полнее познакомиться с совокупностью закономерностей, подтверждаемых к настоящему времени различными данными и не опровергаемых ни одной из гипотез, я намереваюсь, прежде чем вводить новые далеко идущие гипотезы, несколько более широко рассмотреть в следующих друг за другом четырех сообщениях некоторые из выводов, которые можно извлечь непосредственно из принципа Карно — Клаузиуса, т. е. без обращения к каким-либо определенным представлениям о сущности движения молекул, а основываясь только на принципе сохранения энергии.

В связи с тем что предыдущие мои исследования по данному вопросу опубликованы в данном журнале только в незначительной их части, я позволю себе прежде всего воспроизвести здесь некоторые основные их результаты, что оправдывается главным образом еще и тем, что они как по форме, так и по ходу развития лежащих в их основе идей существенно отличаются от известных к настоящему моменту.

Принцип сохранения энергии, так же как и принцип сохранения материи, рассматривает величины, остающиеся неизменными при всяких изменениях, происходящих в природе, поэтому его сущность может быть выражена определенным *уравнением*. Принцип Карно — Клаузиуса, напротив, основан на том положении, что все процессы, имеющие место в природе, протекают в определенном направлении, и тем самым весь мир участвует в некотором непрерывном движении; в общем случае такое состояние должно описываться *неравенством*. Как энергетический прин-

* *M. Planck*. Wied. Ann., 1887, 30, 562. Перевод И. Л. Гандельсмана и В. Я. Френкеля.

цип, так и принцип энтропии, первоначально был сформулирован на основе наблюдений циклических процессов, однако значение принципа энтропии, так же как и принципа сохранения энергии, отнюдь ими не ограничивается; более того, он применим к каждому самостоятельно происходящему в природе процессу.

Все происходящие в природе процессы мы, очевидно, можем сразу же подразделить на два класса:

- 1) такие, которые можно сделать *полностью обратимыми*, т. е. *идущие в обратном направлении, обратные или нейтральные процессы*,
- 2) такие, для которых это невозможно; я назвал их *естественными*.

При этом под возможностью «полностью обратимого» процесса следует понимать, что материальную систему, участвовавшую в этом процессе, можно из ее конечного состояния вернуть в старое, первоначальное состояние, причем таким образом, что вне этой системы не произойдет никаких окончательных изменений. Каким путем все это произойдет — остается совершенно *безразличным*; допускается даже использование самых разных тел в качестве вспомогательных аппаратов, машин и т. д. для достижения поставленной цели любым способом. Нужно только, чтобы в конце концов они снова находились точно в таком же состоянии, как в тот момент, когда началось их использование, т. е. в конечном итоге *все снова должно стать точно таким, каким оно было в начале*.

Вопрос об отличительных признаках естественного и обратимого процессов приводит, прежде всего, к пониманию того, что это отличие основано только на особенностях *начального и конечного состояний* и никак не связано с остальным ходом процесса. Здесь все зависит только от того, возможно или нет перевести материальную систему из конечного состояния в начальное таким образом, чтобы вне этой системы не возникли бы какие-либо остаточные изменения. Поэтому оба возможных случая я буду различать с помощью следующих наглядных обозначений: в одном случае, для естественного процесса, природа проявляет к конечному состоянию «большее расположение», чем к начальному; в другом случае природа «одинаково расположена» как к конечному, так и к начальному состояниям. Этим не сказано ничего более того, что переход из одного состояния в другое в первом случае возможен только в одном направлении, в то время как во втором случае он может осуществляться в любом направлении на выбор, как в прямом, так и в обратном. (К естественным процессам, например, относятся процессы передачи тепла от более нагретого тела к более холодному, выделение тепла за счет трения или удара, расширение тела без совершения внешней работы и многие другие. Ни один из этих процессов нельзя сделать полностью обратимым, в каждом из них осуществляется переход из состояния, к которому природа расположена меньше, к состоянию, которое пользуется ее бóльшим расположением.)

Именно в таком духе и проведено все исследование вопроса о том, возможно ли указать, *насколько велико* предпочтение природы к некоторому заданному состоянию материальной системы. Поскольку соответствующим

щая величина в любом случае сама зависит от особенностей состояния, то она должна выражаться как однозначная функция тех величин, которые определяют состояние системы.

Если по ходу этого исследования исходить из предпосылки, что какой-либо из трех процессов, приведенных выше в качестве примеров, в действительности является естественным (Клаузиус¹, как известно, выбрал первый из них), то можно строго показать, что и в самом деле существует некая функция, обладающая указанными свойствами для каждого любого состояния материальной системы²; такой функцией является энтропия. Она была открыта и названа так Клаузиусом³. Определение ее, близкое к данному Клаузиусом, звучит так: энтропия материальной системы в заданном состоянии представляет собой сумму бесконечно малых величин количества тепла, каждая из которых поделена на свою абсолютную температуру, которые система отдает вовне (теплопроводностью или излучением) в том случае, когда она из заданного состояния с помощью любого обратимого процесса переводится в некое произвольно выбранное конечное—нулевое состояние.

Такое определение имеет смысл только для случая, при котором возможно перевести материальную систему с помощью механических и термических внешних воздействий некоторым обратимым процессом из некоторого заданного состояния в нулевое состояние, что, вообще говоря, никогда не может быть осуществлено, например, при электрических процессах. Однако имея в виду последующие разделы этой статьи, будем такое условие считать выполнимым. Величина энтропии в некотором заданном состоянии определена однозначно с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбора нулевого состояния. Если же материальная система состоит из многих тел, то нетрудно понять, что энтропия системы представляет собой сумму энтропий отдельных тел.

Величина определенной таким образом энтропии представляет меру «предпочтения» природой соответствующего состояния. Исходя из этого мы можем сформулировать следующий принцип: энтропия материальной системы в конечном состоянии процесса всегда больше (в предельном случае может быть равной), чем в начальном состоянии. Предельный случай при обратимых процессах (к которым, среди прочих, относятся механические в самом узком смысле этого слова, так как они не производят никаких изменений внутреннего состояния тел) является идеальным. Можно поэтому сказать еще и так: энтропия материальной системы может только увеличиваться и никогда не может уменьшаться. Разумеется, при этом всегда должны учитываться все тела, претерпевающие в данном процессе хоть какие-нибудь изменения.

¹ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, Bd. 1. 2 Aufl., 1876, S. 81.

² В моей диссертационной работе «К вопросу о 2-м принципе механической теории теплоты» это доказательство имеется; там же подробно представлены непосредственно связанные с этим соображения.

³ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, S. 111.

Таким образом, каждому процессу в природе соответствует определенное увеличение энтропии⁴.

Но можно продолжить рассуждение таким образом: наоборот, если заданы два различных состояния определенной материальной системы, то путем сравнения значений энтропии, которая соответствует каждому из них, можно сказать заранее, к какому из обоих состояний природа оказывает большее предпочтение, т. е. в каком направлении в природе возможен между ними переход (с тем условием, чтобы вовне не происходило никаких остаточных изменений). А именно, такой переход всегда будет осуществляться в направлении от меньшего к большему значению энтропии. Этим отнюдь не утверждается, что такой переход всегда будет начинаться сам по себе, как только система окажется в соответствующем состоянии, а только имеется в виду, что при подходящем обращении с системой он, вообще говоря, осуществится, в то время как обратный переход совершенно невозможен.

В предельном случае, когда энтропии равны, за счет обратимых процессов, по желанию, можно иметь переходы в обоих направлениях. При этом нужно иметь в виду еще одно важное обстоятельство. Так как при переходе из одного состояния в другое энергия системы всегда остается постоянной, то оба сравниваемых по значениям энтропии состояния не могут поначалу выбираться совершенно произвольным образом; здесь необходимо учитывать, что в этих состояниях энергия имеет одинаковое значение. Если же такое условие не выполняется, то эти состояния вообще уже нельзя сравнивать, и вопрос о том, к какому из них природа имеет большее или меньшее предпочтение, сам по себе уже несостоятелен.

Из формулировки общего принципа сразу же могут быть сделаны некоторые простые приложения. Энтропия S некоторого однородного тела, состояние которого зависит от двух переменных, в частности температуры ϑ и давления p , является определенной функцией этих переменных (в той же, естественно, степени, как и энергия U , объем V и т. д.). Если теперь состояние тела любым способом будет изменено бесконечно мало, то, согласно определению, изменение энтропии окажется равным $\delta Q/\vartheta$, где δQ — количество тепла, отдаваемое телом вовне при переводе его обратно в первоначальное состояние путем обратимого процесса (в общем случае отличающееся от теплоты, которую тело при данном изменении состояния получило извне). Тогда $\delta Q = \delta U + p\delta V$ и, следовательно,

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{\vartheta}.$$

Если, например, тело расширяется, не совершая внешней работы и без подвода к нему тепла, то $\delta U = 0$ и тогда $\delta S = p\delta V/\vartheta$, т. е. в этом случае имеет место естественный процесс, которому соответствует увеличение энтропии на $p\delta V/\vartheta$.

⁴ *R. Clausius. Pogg. Ann., 125, 1865, 353.*

Если от какого-нибудь другого тела с более высокой температурой ϑ' рассматриваемому телу передается тепло δQ , то изменения энтропии обоих тел будет составлять, соответственно, $\delta Q/\vartheta$ и $-\delta Q/\vartheta'$, а увеличение энтропии системы составит $\delta Q \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta'} \right)$; если же подводимое тепло δQ возникает в результате трения о другое тело, внутреннее состояние которого остается неизменным, то в этом случае увеличение энтропии будет равно $\delta Q/\vartheta$.

Другим примером применения этого принципа может служить известный циклический процесс, описанный Клаузиусом⁵. Тело поочередно подвергается различным изменениям, таким, как сжатие, расширение, подвод и отвод тепла, осуществляемым с помощью соответствующих резервуаров тепла; пусть в конце этого процесса оно снова окажется в своем первоначальном состоянии. Описанное явление не представляет собой ни естественного, ни обратимого процесса. Сравним теперь начальное и конечное состояния. В связи с тем что подверженное циклическому процессу тело в обоих состояниях ведет себя совершенно одинаково, на него при таком сравнении можно совершенно не обращать внимания. Единственные остаточные изменения возникают только в резервуарах тепла, если не принимать в расчет определенные механические изменения (поднятие тяжестей и т. п.), которые не оказывают на энтропию никакого влияния. Тогда энтропия резервуара тела с температурой ϑ за счет отдачи тепла δQ телу изменится на $-\delta Q/\vartheta$; следовательно, увеличение энтропии всей системы будет равно

$$-\int \frac{\delta Q}{\vartheta} \geq 0, \quad \text{или} \quad \int \frac{\delta Q}{\vartheta} \leq 0,$$

как это хорошо известно.

Если циклический процесс оставить незавершенным, то в этот интервал войдет разность энтропий тела в начале и в конце процесса. Преимущество представленного здесь рассмотрения заключается, очевидно, в том, что мы должны сосредоточить свое внимание исключительно только на начальном и конечном состояниях процесса, а не на всем его прохождении.

Если материальная система принимает такое состояние, которому соответствует вообще наибольшее из всех возможных при данных внешних условиях значение энтропии, то она находится в состоянии абсолютно устойчивого равновесия.

До тех пор пока такие внешние условия сохраняются, никакое изменение больше происходить не будет, поскольку таковое в соответствии с указанным принципом обязательно должно быть связано с увеличением энтропии. В общем же случае рассматриваемая функция может иметь несколько относительных максимумов; причем один из них, наибольший, является всегда к тому же и абсолютным, он соответствует абсолютному

⁵ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, S. 224.

равновесию, в то время как другие, вообще говоря, означают тоже равновесные, однако менее устойчивые состояния, т. е. может случиться так, что при возникновении минимальной, но соответственно направленной возмущающей силы (сотрясение, искра и т. п.), система может выйти из этого состояния равновесия и перейти в другое, устойчивое состояние. Однако тогда возврат к прежнему состоянию будет уже невозможным. Мы еще вернемся к этому вопросу.

І. Реакции между телами, состоящими из одинаковых веществ

Представим сначала два физически однородных тела, имеющих одинаковый состав веществ, т. е. состоящих из одинаковых элементов с одинаковым весовым соотношением, находящихся при одной и той же температуре ϑ и под некоторым давлением p , и поставим вопрос о прохождении возможной реакции между ними. Рассмотрению подлежит также случай соприкосновения двух различных агрегатных состояний одного и того же тела (твердого и жидкого, жидкого и газообразного, твердого и газообразного), далее, вопрос о взаимодействии между двумя изомерными телами ⁶, затем между химическим соединением и однородной смесью его (газообразных) продуктов диссоциации, т. е. все случаи, при которых оба тела имеют одинаковый состав образующих их веществ (например, одним телом может быть NH_4Cl , а другим — $\text{NH}_3 + \text{HCl}$).

Обозначим массы обоих тел M и M' , а объемы, энергии и энтропии единиц масс v и v' , u и u' , s и s' соответственно; тогда энтропия системы запишется в виде суммы

$$S = Ms + M's'.$$

Сосредоточим внимание на любом бесконечно малом изменении состояния, которое может каким-то образом произойти, если систему предоставить самой себе, и исследуем, основываясь на значениях соответствующих изменений энтропии, возможно ли, чтобы такой процесс происходил в природе. Изменение энтропии

$$\delta S = s\delta M + s'\delta M' + M\delta s + M'\delta s',$$

или, поскольку $\delta M + \delta M' = 0$,

$$\delta s = \frac{\delta u + p\delta v}{\vartheta} \quad (1)$$

(это соотношение справедливо всегда, если состав соответствующего тела остается неизменным), будет иметь вид

$$\delta S = (s - s')\delta M + M \frac{\delta u + p\delta v}{\vartheta} + M' \frac{\delta u' + p\delta v'}{\vartheta}.$$

⁶ Например, циян и парациан; см.: *Troost, Hautefeuille. C. r. Acad. Sci.*, 66, 1868, 795.

Изменение состояния, однако, должно в любом случае происходить без подвода тепла извне, поэтому в качестве условия мы имеем

$$\delta U + p\delta V = 0,$$

причем общая энергия системы запишется в виде

$$U = Mu + M'u', \quad \delta U = (u - u') \delta M + M\delta u + M'\delta u',$$

а общий объем —

$$V = Mv + M'v', \quad \delta V = (v - v') \delta M + M\delta v + M'\delta v'.$$

Найденные величины δU и δV мы подставим в приведенные выше уравнения. Разделив их на ϑ и вычитая из выражения для δS , получим

$$\delta S = \left\{ (s - s') - \frac{(u - u') + p(v - v')}{\vartheta} \right\} \delta M.$$

Введя для сокращения записи

$$\vartheta s - u - pv = w' \text{ } ^7, \quad (2)$$

получаем более простое выражение:

$$\delta S = \vartheta (w - w') \delta M.$$

Принцип увеличения энтропии утверждает: если обнаруживается какое-то изменение состояния, связанное с увеличением энтропии, для которого, следовательно, δS положительно, то оно реализуемо в природе (без того чтобы имели место внешние остаточные изменения), в противном же случае вообще никакие изменения состояния невозможны: в этом случае оказывается возможным абсолютно устойчивое равновесие. Если теперь ϑ и p заданы, то $(w - w')$ примет определенное, как правило отличное от 0, положительное или отрицательное значение. Тогда в общем случае знак перед δM можно всегда выбрать так, что δS окажется положительным. Отсюда следует такое положение: если температура и давление выбираются произвольно, то между находящимися в соприкосновении телами устойчивого равновесия не возникает, здесь всегда возможна реакция, состоящая в том, что либо M' обращается в M , либо, наоборот, M — в M' в зависимости от того, больше или меньше w по сравнению с w' . Поэтому при произвольно выбранных температурах и давлениях два агрегатных состояния одного тела не находятся друг с другом в равновесии, а наоборот, одно будет переходить в другое. В еще меньшей степени не будет равновесия и у химического соединения, соприкасающегося со своими продуктами диссоциации: оно либо полностью распадется, либо, наоборот, все продукты соединятся. Реакция не должна, вообще

⁷ Эта важная термодинамическая функция впервые была исследована Масье (С. г. Acad. Sci., 1869, 69, 858, 1057). Ср. также: Gibbs. Sill. Amer. J., 1878, 16, 445. Если к ней прибавить произведение pv , то получится величина, противоположная по знаку свободной энергии Гельмгольца.

говоря, наступать сама по себе при любых обстоятельствах: между гремучим газом и водой или двумя изомерными телами, находящимися в соприкосновении, может быть пусть менее устойчивое, но все же равновесное состояние. Но если реакция вообще и начнется, то она обязательно пойдет в указанном направлении.

Устойчивое равновесие в общем случае при произвольно заданных ϑ и p возможно только тогда, когда либо M , либо $M' = 0$, поскольку при этом знак перед δM может быть выбран так, чтобы δS было положительным. Так, если $M = 0$, то δM обязательно будет положительным, а если $M' = 0$, то δM обязательно будет отрицательным.

Если же температура ϑ и давление p удовлетворяют условию $w = w'$, то устойчивое равновесие будет иметь место при всех обстоятельствах, совершенно независимо от соотношения масс M и M' ; ведь тогда для любого изменения состояния $\delta S = 0$ и, следовательно, при заданных условиях никакое изменение в природе невозможно. В связи с тем что w , так же как и w' , являются определенными, хотя и не всегда выражаемыми в числах функциями от p и ϑ , то, благодаря условию $w = w'$, каждой температуре ϑ соответствует определенное давление (мы назовем его нейтральным), и наоборот, каждому давлению p соответствует определенная нейтральная температура. Если нанести значения температуры и давления на оси абсцисс и ординат на плоскости, то, благодаря условию $w = w'$, получается нейтральная линия, которая разделяет всю плоскость координат на две области. Всем точкам внутри определенной области соответствуют значения ϑ и p , для которых устойчивое равновесие возможно, только если $M = 0$, или, соответственно, $M' = 0$, в то время как точки самой разделяющей кривой соответствуют такому условию, при котором оба тела при любых количественных соотношениях могут находиться в соприкосновении, причем устойчивое равновесие между ними никогда не будет нарушено.

Это положение давно известно для находящихся в соприкосновении двух различных агрегатных состояний одного тела, так же как для определенных химических явлений (например, упругость диссоциации в нашатыре, хлоргидрате, карбаминовокислом аммонии и т. д. зависят только от температуры).

Исключения из этого правила всегда могут быть объяснены тем обстоятельством, что сделанные нами предположения не выполняются. Среди последних особенно следует выделить условие постоянства состава для каждого из двух рассматриваемых тел, и именно в наиболее общем, строжайшем смысле этого выражения. Тем самым исключена, например, диссоциация в растворах, соединениях с кристаллизационной водой, поскольку любое изменение концентрации раствора, отдача кристаллизационной воды и т. д., — все это изменяет состав соответствующих тел. Именно из-за этого исключается и диссоциация газообразных веществ (сернистый газ, йодистый водород, пары йода), поскольку здесь неразложившееся вещество за счет диффузии смешивается с продуктами диссо-

циации в единое однородное тело (т. е. равномерно по всем измеримым частям пространства). Ведь если разложение будет продолжаться, то весовое соотношение между содержащимися в данной части пространства разложенным и неразложенным веществами будет изменяться, а значит изменится и состав смеси; следовательно, выражение (1) перестает быть справедливым.

Из равенства $w = w'$ можно без труда вывести все законы, известные из теории насыщенных паров. Дифференцируя его по температуре ϑ , следует обратить внимание, что давление p (нейтральное давление) должно рассматриваться здесь как функция от температуры. Тогда получится

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{\partial w'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w'}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Далее, с учетом определения w из уравнения (2) и из общих термодинамических уравнений⁸, которые мы не считаем нужным здесь приводить, для ϑ и p как независимых переменных следует:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} = s \quad \text{и} \quad \frac{\partial w}{\partial p} = -v,$$

откуда

$$s - s' = \frac{dp}{d\vartheta} (v - v').$$

Но, в соответствии с уравнением (2), получаем в общем виде

$$s - s' = \frac{w + u + pv}{\vartheta} - \frac{w' + u' + pv'}{\vartheta},$$

т. е.

$$s - s' = \frac{(u - u') + p(v - v')}{\vartheta},$$

откуда и следует, что

$$(u - u') + p(v - v') = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (v - v'). \quad (3)$$

Левая часть уравнения представляет собой не что иное, как (механически измеренную) теплоту реакции (испарения, конденсации, плавления, замерзания, сублимации, диссоциации, соединения), т. е. количество тепла, которое выделяется наружу, когда единица массы вещества, находящегося под постоянным нейтральным давлением p , переводится из первого состояния во второе (обозначенное штрихами), причем температура становится в конце снова равной начальной. Это известное уравнение показывает, что теплота реакции пропорциональна температуре, производной нейтрального давления (давления насыщения, упругости диссоциации) по температуре и возникающему при реакции уменьшению объема

⁸ Например, см.: R. Clausius. Die Mechanische Wärmetheorie, S. 215, Gl. (30).

единичной массы. Уравнение неоднократно проверяли применением к химическим реакциям⁹.

Продифференцировав выражение

$$r = \vartheta (s - s')$$

по ϑ , мы получим

$$\frac{dr}{d\vartheta} = s - s' + \vartheta \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} + \frac{\partial s}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} \right),$$

или, принимая во внимание значения, найденные выше для r ,

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v - v'} \left(\frac{\partial s}{\partial p} - \frac{\partial s'}{\partial p} \right) + \vartheta \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} \right).$$

Подставив значения частных производных от s и s' из общих термодинамических уравнений¹⁰, получим

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v - v'} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} \right) + c - c', \quad (4)$$

где c и c' — теплоемкости обоих тел при постоянном давлении. Это уравнение ценно для определения зависимости теплоты реакции от температуры, так как в него входит только теплоемкость и расширение за счет теплоты (при постоянном давлении).

Если v будет относиться к газообразному, а v' — к жидкому или твердому агрегатному состоянию, то, как обычно, величиной v' по сравнению с v можно пренебречь и записать

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} + c - c'.$$

Это уравнение очень хорошо описывает зависимость теплоты испарения воды от температуры¹¹. Если допустить, далее, что газ подчиняется законам Мариотта и Гей-Люссака, то тогда $\partial v / \partial \vartheta = v / \vartheta$ и получается простое уравнение

$$\frac{dr}{d\vartheta} = c - c',$$

которое было выведено первоначально Ренкином¹², а потом Кирхгофом¹³ при одинаковых допущениях, но совершенно разными способами. Однако мне не известны какие-либо попытки применения его к определению зависимости теплоты диссоциации от температуры. В соответствии с послед-

⁹ Первое применение этого уравнения к химическим процессам можно найти в работе: A. Horstmann. Lieb. Ann. Chem., 1870, 8, Suppl., 125. Ср.: Moutier. C. r. Acad. Sci., 1871, 72, 759.

¹⁰ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, S. 215, Gl. (30).

¹¹ M. Planck. Gleichgewichtszustände isotroper Körper. 1880, S. 52.

¹² Rankine. Pogg. Ann., 1860, 81, 176.

¹³ Kirchhoff. Pogg. Ann., 1868, 103, 185.

ним уравнением, изменение, которое претерпевает теплота диссоциации (или, соответственно, теплота соединения), если реакция происходит при более высокой (на 1°) температуре, равно разности теплоемкостей для вещества, находящегося в разложенном (газообразном) и неразложенном (твердом или жидком) состояниях.

В конце данного раздела уместно привести уравнение, дающее количество тепла, необходимое для нагрева тела на один градус, если это тело находится при нейтральном давлении. Обозначим это количество тепла через h ; тогда $h d\vartheta = du + p dv$. Аналогично

$$h' d\vartheta = du' + p dv'.$$

Отсюда

$$h - h' = \frac{d(u - u')}{d\vartheta} + p \frac{d(v - v')}{d\vartheta},$$

или

$$h - h' = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} (v - v') = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}. \quad (5)$$

Если h' относится к твердому или жидкому, а h — к газообразному агрегатному состоянию, то, как правило, вместо h' можно подставить удельную теплоемкость при постоянном давлении c' ; тогда¹⁴

$$h = c' + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Отсюда можно, как известно, рассчитать удельную теплоемкость насыщенных паров и т. д.

Для случая, когда три тела одинакового вещественного состава приходят в соприкосновение друг с другом (примером этого может служить одно вещество в твердом, жидком и газообразном состоянии), уравнение устойчивого равновесия имеет вид:

$$w = w' = w''.$$

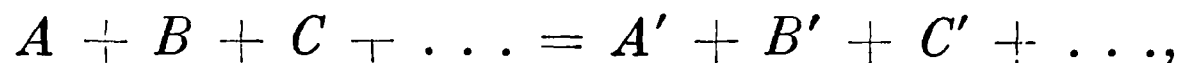
Из двух этих уравнений можно найти определенную температуру ϑ_0 и определенное давление p_0 (я назвал их фундаментальным давлением и фундаментальной температурой соответствующего вещества)¹⁵. Для воды, например, $\vartheta_0 = 273 \div 0,0078^\circ \text{C}$ и $p_0 = 4,5 \text{ мм}$ (давление насыщенного пара над водой и льдом). Для каждого вещества существует два таких значения ϑ_0 и p_0 — им соответствует точка, в которой пересекаются нейтральные линии, относящиеся к испарению и плавлению.

¹⁴ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, S. 136.

¹⁵ M. Planck. Wied. Ann., 1882, 15, 449.

II. Реакции при постоянном весовом соотношении

Рассмотрим некоторую химическую реакцию, проходящую по формуле

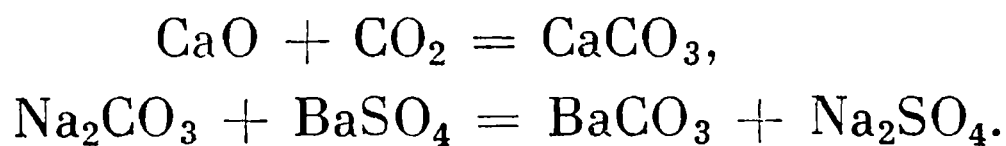


где буквы $A, B, C, \dots, A', B', C', \dots$ — эквивалентные веса (состоящие из одного или многих молекулярных весов) химического соединения или элементарного вещества¹⁶. Все эти вещества $A, B, \dots, A', B', \dots$ мы представляем себе при произвольной температуре ϑ и произвольном давлении p находящимися вместе в некотором пространстве так, что они соприкасаются друг с другом и что от каждого из веществ $A, B, C, \dots$ могут быть взяты эквиваленты ε ; то же справедливо и для каждого из веществ $A', B', C', \dots$ (эквиваленты ε').

Теперь мы поставим следующий вопрос: в каком направлении при данных условиях возможно протекание процесса, если предположить, что система полностью предоставлена самой себе, так как извне к ней совершенно не подводится тепло. Решение этого вопроса заключается в том, что исследуют: будет ли энтропия системы при выбранном определенным образом изменении состояний увеличиваться или уменьшаться. При этом мы должны сделать еще одно существенное допущение. А именно, должны учитываться только такие реакции превращения и изменения в составе, которые проходят при определенных постоянных (или кратных) изменениях весовых соотношений. Иными словами, мы представим себе совершенно исключенными все побочные процессы, в которых два (или более) вещества $A, B, \dots, A', B', \dots$ соединяются с изменяющимся весовым соотношением в единое однородное тело; сюда относятся, прежде всего, растворение, диффузия, абсорбционные явления, поскольку каждый раствор, каждую смесь газов следует рассматривать как соединение с изменяющимся весовым соотношением (например, вода и соль). В интересах большей четкости выражений я позволю себе для таких особо выделенных соединений с постоянным весовым соотношением в последующем использовать особое обозначение — «чистые» (*nackte*) химические реакции. В этом смысле среди всех химических реакций, в том числе и среди тех, которые обычно рассматриваются как чисто химические, имеется относительно мало таких, которые можно было бы обозначить этим особым термином, поскольку оказываются исключенными, например, все реакции, проходящие через жидкую фазу: при образовании водного раствора весовое соотношение изменяется. Далее, среди веществ $A, \dots, A', \dots$ не должно быть более одного в газообразном агрегатном состоянии, поскольку за счет диффузии различных газов образуется тело переменного состава.

¹⁶ При этом предполагается, что в этой формуле будут представлены все вещества, хоть каким-либо образом, пусть даже только вторичным, участвующие в реакции.

В качестве типичных примеров чистых химических реакций можно, пожалуй, привести следующие:



В этом случае энтропия системы представится следующим образом:

$$S = \varepsilon (m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 s'_1 + m'_2 s'_2 + \dots),$$

где $m_1, m_2, \dots, m'_1, m'_2, \dots$ — эквивалентные массы веществ $A, B, \dots, A', B', \dots$, а s — энтропия единицы массы (удельная энтропия) каждого такого вещества. При любом бесконечно малом изменении состояния получим

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots) \delta \varepsilon + (m'_1 s'_1 + \dots) \delta \varepsilon' + \varepsilon (m_1 \delta s_1 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 \delta s'_1 + \dots),$$

или, поскольку

$$\delta \varepsilon + \delta \varepsilon' = 0$$

и

$$\delta s = \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta}$$

(последнее уравнение в общем случае справедливо только при постоянном составе),

$$\begin{aligned}\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m'_1 s'_1 - \dots) \delta \varepsilon + \varepsilon \left(m_1 \frac{\delta u_1 + p \delta v_1}{\vartheta} + \dots \right) + \\ + \varepsilon' \left(m'_1 \frac{\delta u'_1 + p \delta v'_1}{\vartheta} + \dots \right).\end{aligned}$$

В связи с тем, однако, что изменение состояния без подвода тепла извне должно происходить самостоятельно, мы в любом случае имеем еще такое дополнительное условие:

$$\delta U + p \delta V = 0,$$

причем общая энергия системы выражается следующим образом:

$$U = \varepsilon (m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 u'_1 + m'_2 u'_2 + \dots),$$

а значит,

$$\delta U = \delta \varepsilon (m_1 u_1 + \dots - m'_1 u'_1 - \dots) + \varepsilon (m_1 \delta u_1 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 \delta u'_1 + \dots);$$

совершенно аналогично для полного объема имеем

$$V = \varepsilon (m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 v'_1 + m'_2 v'_2 + \dots),$$

а для его изменения —

$$\delta V = \delta \varepsilon (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots) + \varepsilon (m_1 \delta v_1 + \dots) + \varepsilon' (m'_1 \delta v'_1 + \dots).$$

Если найденные значения δU и δV подставить в уравнение, относящееся к данным условиям ($\delta U + p\delta V = 0$), поделить его затем на ϑ и вычесть из выражения для δS , то получится

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m'_1 s'_1 - \dots) \delta \varepsilon - (m_1 u_1 + \dots - m'_1 u'_1 - \dots) \frac{\delta \varepsilon}{\vartheta} - \\ - (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots) \frac{p \delta \varepsilon}{\vartheta}$$

или, если мы, наконец, так же как и в первом разделе, введем общепринятое обозначение

$$\vartheta s - u - pv = w,$$

то получим

$$\delta S = \frac{1}{\vartheta} (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots - m'_1 w'_1 - m'_2 w'_2 - \dots) \delta \varepsilon.$$

Когда ϑ и p заданы произвольно, то тем самым уже определены значения всех w , и коэффициент, стоящий в последнем уравнении перед δ в общем случае может быть отличным от нуля и принимать разные значения — быть положительным или отрицательным. Отсюда следует, что в общем случае соответствующим выбором знака перед $\delta \varepsilon$ можно сделать δS положительным, или, иными словами, всегда можно найти такое изменение состояния, которое будет связано с увеличением энтропии и которое можно будет осуществить в природе. Устойчивое равновесие при выбранных таким образом условиях получится только в тех случаях, когда либо $\varepsilon = 0$, либо $\varepsilon' = 0$ (в зависимости от того, отрицательным или положительным окажется выражение $m_1 w_1 + \dots - m'_1 w'_1 - \dots$), т. е. когда реакция полностью пройдет в одном направлении, так как в этом случае знак перед $\delta \varepsilon$ может быть уже произвольным.

Таким образом, можно сформулировать следующее положение: если температура и давление заданы произвольным образом, то любая «чистая» химическая реакция проходит в определенном направлении вплоть до полного своего окончания, независимо от количественного соотношения реагирующих веществ. Это положение, несомненно, находится в прямом противоречии с представлением, построенным Бертолле, согласно которому, как известно, некоторое среднее состояние полного превращения считается состоянием устойчивого равновесия, и свойства этого соотношения ставятся в зависимость от количественного соотношения реагирующих веществ. Однако, если основываться на опыте, то всегда можно обнаружить, что во всех случаях, когда наблюдается так называемая «массовая» реакция (Massenreaktion), допущения, сделанные нами для «чистых» реакций, выполняются. В действительности, мы всегда здесь имеем дело с явлениями, при которых существенную роль играют процессы растворения, абсорбции, диффузии и вообще такие процессы, в которых вещества переменного весового соотношения соединяются в единое однородное тело.

К «чистым» химическим реакциям относится, разумеется, любой простой аддитивный процесс и, соответственно, обратный ему, например диссоциация, однако только в предположении, что реагирующие вещества

не участвуют ни в растворении, ни в диффузии с изменяющимся составом. Если одно или несколько из веществ, $A, B, \dots, A', B', \dots$, находятся в избытке, то это отнюдь ничего не меняет в полученных выводах, пока придерживаются допущений, относящихся к «чистым» химическим реакциям, так как общая энтропия всех тел просто равна их сумме для каждого в отдельности.

Однако для каждой произвольно выбранной температуры ϑ имеется определенное давление p — нейтральное давление, и, наоборот, для каждого давления определенная температура — нейтральная температура, причем для этих величин справедливо соотношение

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots = m'_1 w'_1 + m'_2 w'_2 + \dots$$

Если такое соотношение между температурой и давлением выполняется, то δS при всех обстоятельствах будет равняться нулю ($\delta S = 0$) и тогда будет иметь место устойчивое равновесие для каждого значения ε и ε' , т. е. при любом количественном соотношении между реагирующими веществами. Однако можно ли будет всегда получить такое нейтральное состояние на опыте — это уже, конечно, другой вопрос. Нанеся соответствующие значения температур и давлений, удовлетворяющие последнему уравнению, на плоскость координат, получим нейтральную линию, обладающую тем свойством, что она позволяет непосредственно узнавать, в каком направлении протекает реакция между соответствующими веществами при любых значениях температур и давлений. В частности, для всех пар значений ϑ и p , которые соответствуют точкам, лежащим по одну сторону линии, реакция проходит полностью в одном определенном смысле, а для точек, лежащих по другую от нее сторону, — полностью в противоположном, в то время как для точек на самой линии равновесие существует при любом количественном соотношении веществ. Отсюда любая «чистая» химическая реакция может идти в противоположном направлении, если поменять соответствующим образом температуру и давление и если при этом не наступит какая-либо другая, не принятая во внимание реакция, которая привела бы к еще большему увеличению энтропии.

Нетрудно видеть, что эти заключения в точности совпадают с теми, которые мы вывели в предыдущем разделе, и поэтому с этого момента мы можем удовлетвориться тем, что все выведенные там положения и формулы непосредственно перенесем на этот общий случай. Но прежде всего нужно отметить, что не каждая реакция, которая сопровождается увеличением энтропии, может начаться самопроизвольно; иногда может иметь место также и относительный максимум энтропии (менее устойчивое состояние равновесия). К этому случаю можно, например, отнести состояния равновесия, в которых находятся все взрывчатые вещества, и только если реакция вообще наступает, она обязательно будет проходить полностью в указанном смысле.

Теплота реакции r (измеренная механическим способом), например теплота соединения, теплотворная способность, тепловой эффект, тепло

обменного разложения, теплота диссоциации, т. е. количество тепла, отдаваемое вовне, когда вещества A, B, C , взятые каждое по одной эквивалентной весовой единице, превращаются при постоянном давлении в вещества A', B', C' , и в конце процесса температура ϑ устанавливается снова такой же, как и в начале, дается выражением:

$$r = (m_1 u_1 + \dots - m'_1 u'_1 - \dots) + p (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots).$$

(Сумма уменьшения внутренней энергии и работы, совершенной внешним давлением.)

Если реакция будет происходить при нейтральном давлении, соответствующем температуре ϑ , то мы получим точно так же, как и в случае уравнения (3),

$$r = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots),$$

т. е. теплота реакции пропорциональна, во-первых, абсолютной температуре, во-вторых, производной нейтрального давления по температуре и, наконец, уменьшению общего объема (отнесенного каждый раз к эквивалентной весовой единице).

Таким образом, если, например, известна теплота реакции, то можно рассчитать изменение нейтрального давления с температурой.

Точно так же можно написать формулы типа (4) и (5), с помощью которых окажется возможным сделать выводы относительно величин теплоемкостей $c_1, c_2, \dots, c'_1, c'_2$ и $h_1, h_2, \dots, h'_1, h'_2$ взаимодействующих веществ при различных условиях, причем физический смысл этих величин непосредственно вытекает из рассуждений предыдущего раздела.

В заключение мне хотелось бы еще раз подчеркнуть, что все изложенные выше положения имеют одну и ту же основу, что и известный основной закон Клаузиуса, согласно которому невозможен переход тепла из области с низкой к области с высокой температурой без остаточной компенсации, и что все эти положения, взятые вместе, согласуются друг с другом и представляют нечто единое с этим основным законом. Поэтому, исходя из принципа увеличения энтропии, можно по меньшей мере установить более рациональную основу для суждения о протекании химических процессов, чем это может быть сделано с помощью менее хорошо обоснованного закона Бертолле о максимуме работы. Недостаточность последнего закона с каждым днем признается все в большей и в большей степени. Естественно, что физику-теоретика зачастую бывает нелегко приспособляться к ходу мыслей и способам выражений химика, однако же я чувствовал себя в подобных спорах подбодренным очевидной и исключительной плодотворностью примененного метода, удобное распространение которого на общие химические процессы я попробую показать в своих следующих сообщениях.

О ПРИНЦИПЕ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ*

Второе сообщение

ЗАКОНЫ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение

Как я показал в своем первом сообщении¹, имеется некоторый легко определяемый класс химических процессов, обладающих той особенностью, что они при произвольно заданных температуре и давлении всегда до конца проходят в определенном направлении, причем каждой температуре соответствует определенное (нейтральное) давление (и каждому давлению — определенная нейтральная температура), при которых реакция вообще не осуществляется, а будет иметь место устойчивое равновесие при любом количественном соотношении взаимодействующих друг с другом веществ. Такие процессы (я назвал их «чистыми» химическими реакциями) определяются тем, что соединения в них происходят при постоянном весовом соотношении, из-за чего, например, все явления — растворение, диффузия, абсорбция — исключаются, поскольку раствор, смесь газов представляют собой тела, в которых состав является переменным. Напротив, все соединения с постоянным весовым соотношением, независимо от того, являются ли они соединениями атомов или молекул, подходят под это определение. Описанное требование вытекает из того, что внутреннее состояние каждого участвующего в реакции тела может зависеть только от двух переменных (температуры и давления).

Перейдем теперь к более общему случаю, при котором внутреннее состояние реагирующих тел, кроме того, будет еще зависеть и от состава и, в частности, прежде чем дать вывод общей формулы для химического равновесия (который мы отложим до следующего сообщения), рассмотрим особенно простой случай — диссоциацию газообразных соединений.

При разложении, например, твердого тела, на несколько газообразных продуктов мы всегда имеем дело с «чистым» химическим процессом; ведь состав твердого тела, так же как и смеси продуктов его разложения, является постоянным; за счет протекающего далее разложения меняются только количественные соотношения, а не внутренний состав твердого тела и смеси газов. Итак, для каждой температуры существует определенная упругость диссоциации, при которой всегда господствует устойчивое равновесие.

* *M. Planck. Wied. Ann.*, 1887, 31, 189—203. Перевод И. Л. Гандельсмана и В. Я. Френкеля.

¹ *M. Planck. Wied. Ann.*, 1887, 30, 562. К сожалению, там в последнем уравнении на стр. 570 и 578 имеется ошибка: величина ϑ в обоих случаях должна быть в знаменателе. Все остальное остается без изменений.

Существенно по-другому обстоит дело в том случае, который мы собираемся рассмотреть в дальнейшем, т. е. в случае диссоциации газообразного тела на многие газообразные составные части; ведь в этом случае неразложенное тело вместе с продуктами своего разложения образует некое единое тело, состав которого по мере протекания реакции изменяется². Внутреннее состояние этого тела, таким образом, зависит уже не только от давления и температуры, но еще и от его состава, так что реакцию уже нельзя называть «чистой» химической. В действительности в этом случае неопределенного, зависящего только от температуры давления диссоциации а устойчивое равновесие существенно зависит также от количественного соотношения разложенного и неразложенного вещества. В наши намерения входит и на этот случай распространить принцип, согласно которому любое возможное в природе изменение обязательно связано с увеличением общей энтропии.

I. Диссоциация любых газов

Пусть M — общая (неизменяющаяся) масса всех тел (Gesamtkörper) равномерной смеси неразложенного соединения и продуктов его диссоциации; s — энтропия единицы массы (удельная энтропия); тогда для суммарной энтропии системы имеем

$$S = Ms.$$

При этом s зависит не только от температуры ϑ и давления p , но, кроме того, еще и от степени диссоциации μ , т. е. от содержащейся в единицах общей массы продуктов диссоциации; μ таким образом, является положительной правильной дробью. Зададим переменным ϑ , p , μ совершенно произвольные значения; этим самым мы определим состояние смеси поставим вопрос о том, будет ли иметь место в природе какое-либо изменение и в каком направлении оно будет протекать, если допустить, что система полностью предоставлена самой себе. Для этой цели мы должны исследовать, возможно ли такое изменение состояния, для которого увеличится так, что $\delta S > 0$.

Но для любого изменения состояния

$$\delta S = M\delta s,$$

или, если подставить значение полной вариации δs ,

$$\delta S = M \left[\frac{\delta u + p\delta v}{\vartheta} + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} \delta \mu \right],$$

где v — удельный объем, а u — удельная энергия смеси. Индексы (u , v) у частной производной означают, что при дифференцировании по μ величины u и v должны оставаться постоянными.

Поскольку, однако, энергия к системе не подводится извне, для обще

² Ср.: *M. Planck. Wied. Ann.*, 1887, 30, 572.

энергии U и общего объема V справедливо соотношение

$$\delta U + p\delta V = 0;$$

после деления на M отсюда получаем

$$\delta u + p\delta v = 0$$

и

$$\delta S = M \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} \delta \mu.$$

Если вариация $\delta \mu$ выбирается с тем же знаком, что и $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$, то δS будет положительным, и, значит, соответствующее изменение состояния в природе возможно. Отсюда знак величины $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ (которая, конечно, для заданного состояния является определенной) решает вопрос о том, возможна ли реакция вообще и в каком направлении: если эта величина положительна, то $\delta \mu$ тоже будет положительно и разложение продолжается; если же она отрицательна, то разложение идет «обратно»; наконец, если равна нулю, то имеется устойчивое равновесие.

При дальнейшем рассмотрении этого положения мы сделаем предположение, которое выполняется хотя и не при всех обстоятельствах, однако во многих случаях, а именно, что продукты диссоциации, с одной стороны, с неразложенным газом, с другой — между собой образуют чисто механическую смесь, т. е. что их перемешивание не сопровождается никакой затратой работы. (Удовлетворяет ли этому условию смешивание между собой продуктов диссоциации — этот вопрос остается абсолютно открытым и совершенно не будет приниматься нами во внимание.)

При таком предположении состояние смеси можно рассматривать непосредственно как состояние ее обеих составных частей, так что каждую из них при заданной температуре представляем занимающей весь объем. Далее, энтропия, энергия и давление всех тел равны просто суммам соответствующих (парциальных) величин, отнесенных к каждой составной части в отдельности³. Пусть в дальнейшем индекс 1 относится к продуктам диссоциации, а индекс 2 — к неразложенному газу. Тогда, поскольку в единице массы смеси массы μ и $1 - \mu$ отвечают обеим составным частям, получим

$$s = \mu s_1 + (1 - \mu) s_2, \quad (1)$$

$$u = \mu u_1 + (1 - \mu) u_2, \quad (2)$$

$$p = p_1 + p_2, \quad (3)$$

$$v = \mu v_1 = (1 - \mu) v_2. \quad (4)$$

При этом все помеченные индексами величины зависят только от двух переменных (в частности, от температуры ϑ и парциального давления p_1 или p_2).

Если теперь перейти к выводу найденного выше выражения $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ то из последних уравнений, с учетом того обстоятельства, что полный

³ См., например: *M. Planck. Wied. Ann.*, 1883, 19, 367 и далее.

дифференциал s_1 и s_2 может быть выражен через $(du_1 + p_1 dv_1)/\vartheta$ и $(du_2 + p_2 dv_2)/\vartheta$, получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \left(s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{\vartheta}\right) - \left(s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{\vartheta}\right),$$

или, подставив

$$\vartheta s - u - p v = w,$$

получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \frac{w_1 - w_2}{\vartheta}.$$

Таким образом, если тело целиком приведено в любое состояние, которое определяется температурой ϑ , давлением p (полным), степенью диссоциации μ (благодаря чему, естественно, определены и величины w_1 и w_2), то, в зависимости от того, будет ли w_1 больше меньше или равно w_2 , разложение будет продолжаться, убывать, или же оставаться неизменным.

Рассмотрим теперь один только случай устойчивого равновесия:

$$w_1 = w_2. \quad (5)$$

Поскольку величины w_1 и w_2 определяются не только через ϑ и $p = p_1 + p_2$, но также и через μ , то это условие равновесия задает определенное давление p не для каждого значения ϑ (как это было для «чистых» химических реакций), и равновесие может иметь место при любой паре значений ϑ и p , поскольку, если ϑ и p будут заданы произвольно, то для состояния равновесия найдется соответствующее значение степени разложения μ из уравнения $w_1 = w_2$. Понятия определенного давления диссоциации или определенной температуры разложения здесь совершенно отпадают.

Но, поскольку, однако, каждое состояние равновесия зависит здесь от двух переменных, то получается следующее: если газу предоставить возможность диссоциировать таким образом (бесконечно медленно), чтобы для каждого момента этого процесса имело место термодинамическое равновесие, то для обеспечения полной определенности его хода необходимо ввести еще одно какое-либо требование, например, такое, чтобы диссоциация происходила при постоянном давлении p , или при постоянной температуре ϑ , или при постоянном объеме V ; можно также исследовать изменения при постоянном значении степени разложения и т. д. Для каждого случая справедливыми окажутся свои законы, причем все они содержатся в выведенных уравнениях. Наиболее существенные из них мы здесь приведем еще раз.

В первую очередь

$$w_1 = w_2,$$

или в форме полных дифференциалов

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_1}{\partial p_1} dp_1 = \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_2}{\partial p_2} dp_2.$$

Но так как из общих уравнений термодинамики следует ⁴:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} = s_1, \quad \frac{\partial w_1}{\partial p_1} = -v_1; \quad \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} = s_2, \quad \frac{\partial w_2}{\partial p_2} = -v_2,$$

то мы имеем

$$(s_1 - s_2) d\vartheta = v_1 dp_1 - v_2 dp_2. \quad (6)$$

Если же учесть, что

$$p = p_1 + p_2, \quad dp = dp_1 + dp_2,$$

то мы увидим, что изменения ϑ и p определяют таковые для p_1 и p_2 . Отсюда сразу же получаются значения для дифференциалов v_1 и v_2 , которые всегда определенным образом зависят от ϑ и p_1 (или p_2), а также и для u_1 , u_2 , s_1 , s_2 . Наконец, для степени диссоциации μ из уравнения (4) следует:

$$\mu = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad (7)$$

а также и выражения для всех прочих функций состояния v , u , s и т. д.

Необходимо обратить особенное внимание на следующее положение: для $d\vartheta = 0$ из (6) получается

$$v_1 dp_1 - v_2 dp_2 = 0, \quad dp_1 : dp_2 = 1/v_1 : 1/v_2,$$

т. е. для диссоциации при постоянной температуре справедлив закон о том, что соответствующие изменения парциальных давлений относятся как парциальные плотности.

Этими уравнениями также полностью определяется суммарное количество тепла, которое нужно подвести извне для того, чтобы достигнуть определенной степени диссоциации (разложения). Мы не будем здесь подробно останавливаться на расчете этой величины, а распространим вместо этого найденные законы на особый случай, для которого можно провести проверку совпадения расчетных данных с данными опыта.

II. Диссоциация идеальных газов

Предположим, что неразложенное соединение, так же как и каждый в отдельности продукт его диссоциации, ведет себя как идеальный газ — это предположение, вообще говоря, не содержит никакого внутреннего противоречия. Тогда сразу же для удельного объема v_2 неразложенного газа справедливым оказывается уравнение следующего вида:

$$v_2 = \frac{R\vartheta}{p_2},$$

где R — постоянная.

⁴ Ср., принимая во внимание данное определение w , с Клаузиусом: *R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie*, Bd. 1. 2 Aufl., 1876, S. 215, Gl. (30).

Если теперь вследствие разложения число молекул увеличится в n раз, где n может быть и дробным числом (например, $n = 3/2$ для диссоциации водяного пара: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), то мы для удельного объема v_1 смешанных продуктов диссоциации получим

$$v_1 = \frac{nR\vartheta}{p_1}.$$

Величинами v_1 и v_2 определена также и степень разложения μ с помощью уравнения (7), которое для данного случая дает

$$\mu = \frac{p_1}{p_1 + np_2}. \quad (8)$$

Если ввести в рассмотрение удельный объем для всех тел и общее давление p из уравнений (3) и (4), то получится следующее соотношение:

$$v = \frac{R\vartheta}{p} [1 + (n - 1)\mu]. \quad (9)$$

Далее, для удельной энергии неразложенного соединения, если через c_v обозначим его теплоемкость при постоянном объеме, получится

$$u_2 = c_v\vartheta + \text{const.}$$

Что же касается теплоемкости продуктов диссоциации, то мы ограничимся здесь очень простым, однако, вероятно, не очень правильным допущением, что атомная теплоемкость остается неизменной⁵. Имея в виду, что единица массы как разложенного, так и неразложенного соединения в любом случае состоит из одних и тех же атомов, пусть даже они объединены в большие или меньшие группы молекул, можно считать, что теплоемкости в обоих случаях одинаковы; при этом удельную энергию продуктов диссоциации получаем подобным же способом:

$$u_1 = c_v\vartheta + \text{const.}$$

Таким образом, $u_1 - u_2 = u_0$, где u_0 — постоянная.

Наконец, удельная энтропия s_1 получится из дифференциального уравнения

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 dv_1}{\vartheta},$$

или

$$ds_1 = \frac{c_v d\vartheta}{\vartheta} + \frac{p_1}{\vartheta} nR \left(\frac{d\vartheta}{p_1} - \frac{\vartheta dp_1}{p_1^2} \right),$$

⁵ Это допущение следовало бы определенным образом модифицировать (см.: *Al. Naumann. Thermochemie*, 1882, S. 76).

в следующем виде:

$$s_1 = (c_v + nR) \log \vartheta - nR \log p_1 + \text{const.}$$

Совершенно аналогично

$$s_2 = (c_v + R) \log \vartheta - R \log p_2 + \text{const.}$$

Итак, для разности находим

$$s_1 - s_2 = (n - 1) R \log \vartheta - R (n \log p_1 - \log p_2) + s_0.$$

В постоянную s_0 входит аддитивная величина, зависящая от выбора единицы массы.

Теперь мы оказываемся в состоянии построить общее уравнение равновесия (5):

$$w_1 - w_2 = \vartheta (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) - p_1 v_1 + p_2 v_2 = 0.$$

Это же уравнение дает

$$(n - 1) R \vartheta \log \vartheta - R \vartheta (n \log p_1 - \log p_2) + \vartheta s_0 - u_0 - (n - 1) R \vartheta = 0.$$

Введя вместо парциальных давлений p_1 и p_2 их сумму — общее давление p — и, кроме того, степень разложения μ из уравнения (8), поделив затем это уравнение на R и ϑ , представив для краткости постоянные в виде:

$$n \log n + (n - 1) - \frac{s_0}{R} = \log a, \quad \frac{u_0}{R} = \log b,$$

мы, наконец, получим после потенцирования

$$\frac{(1 - \mu) [1 + (n - 1) \mu]^{n-1}}{\mu^n} = a \frac{b^{1/\vartheta}}{\vartheta^{n-1}} p^{n-1}. \quad (10)$$

Этим уравнением в общем виде задается степень разложения в состоянии равновесия как функция температуры и давления. Поскольку u_2 и s_0 непосредственно неизвестны, то постоянные a и b следует находить из данных эксперимента.

Введение v из (9) вместо p дает

$$\frac{1 - \mu}{\mu^n} = ab^{1/\vartheta} \left(\frac{R}{v} \right)^{n-1}. \quad (11)$$

Это уравнение полезно для определения диссоциации при постоянном объеме.

А теперь обратимся к рассмотрению двух особых случаев.

Случай первый: $n = 1$. Это означает, что в результате диссоциации количество молекул совсем не увеличивается; иными словами, мы имеем дело не с разложением в узком смысле этого понятия, а с преобразованием молекул. Наиболее известный пример — разложение йодистого водорода, проходящее по формуле $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$. Тогда каждое из обоих

последних уравнений даст

$$\frac{1-\mu}{\mu} = ab^{1/8} \quad \text{или} \quad \mu = \frac{1}{1+ab^{1/8}}.$$

Это означает, что степень разложения зависит только от температуры и остается, таким образом, неизменной, если смесь подвергать любым образом сжатию или расширению при постоянной температуре. О диссоциации при постоянной температуре в этом случае не может быть и речи.

Степень разложения растет с температурой; она равна нулю при $\vartheta = 0$. Удивительно, однако, что μ никогда, даже при наивысших температурах, не достигает значения 1, а всегда остается меньше предельной величины $1/(1+a)$, т. е. разложение никогда не бывает полным и только приближается к указанному пределу с возрастанием температуры.

При проверке справедливости этих законов для явлений, которые представляют собой диссоциацию йодистого водорода, нужно, прежде всего, иметь в виду, что здесь не учитываются посторонние причины, такие как химическое воздействие стекла, платиновой трубки или наличие избыточных йода или водорода; не учитывается также наступающее при более высоких температурах разложение паров йода; далее, принимается, что выведенные законы справедливы только для состояния равновесия, которое зачастую наступает только по прошествии длительного времени. Выполнение этого условия наилучшим образом гарантируется тем, что наблюдение проводят дважды: один раз, исходя от йодистого водорода, а другой — от смеси паров йода с водородом. Состояние равновесия в обоих случаях должно быть одинаковым.

В соответствии с теорией получается, что степень разложения при постоянной температуре от давления не зависит. Хаутфейль⁶ наблюдал весьма заметное увеличение разложения с ростом давления при постоянной температуре 440°C , в то время как Лемуан⁷ заметил по этому поводу, что такой результат совершенно не точен из-за того, по-видимому, что в процессе его получения не выждали момента наступления равновесия. На основе собственных наблюдений при 440°C Лемуан⁸ высказал большое сомнение по поводу возможности констатации изменения степени разложения с давлением (которое меняли от 0,2 до 4,5 атм), хотя, в конце концов, он и допускает как вероятное незначительное уменьшение степени разложения при возрастании давления. Во всяком случае отсюда нельзя извлечь никаких возражений против теории, тем более что наблюдения с повторениями (исходя сначала от HJ , а потом от $\text{H} + \text{J}$) показали различия⁹, превосходящие те, что здесь обсуждались. При 350°C , когда такое совпадение получалось лучше, уже вообще нельзя было заметить никакого изменения степени разложения от давления.

⁶ P. Hautefeuille. C. r. Acad. Sci., 1867, 64, 608, 704.

⁷ G. Lemoine. Ann. chimie et phys., 1887, 12, 183, 198.

⁸ Там же, стр. 194 и далее.

⁹ Там же, стр. 190.

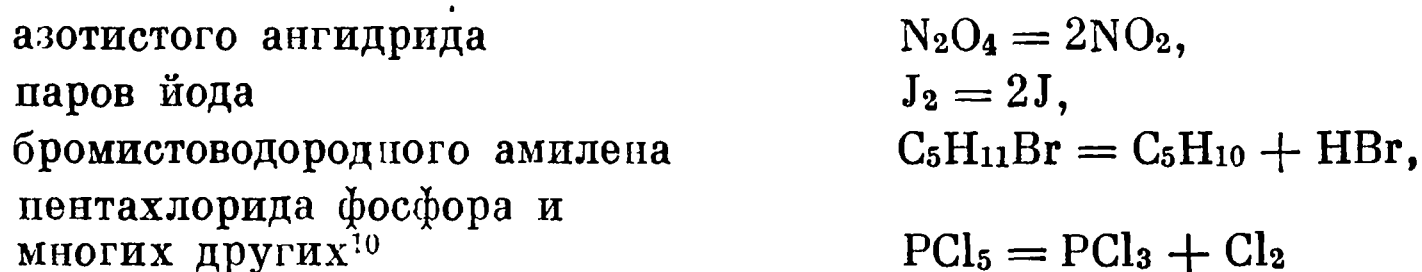
Это относится также и к более низким температурам, для которых из-за медленного хода реакции вообще уже нельзя было с уверенностью констатировать состояние равновесия.

Возьмем из экспериментальных данных Лемуана для 350°C $\mu = 0,9$ и для 440°C $\mu = 0,24$. Эти величины, впрочем, нужно считать не очень надежными. Тогда, основываясь на том, что -273° является абсолютным нулем, получим из последнего уравнения следующие значения постоянных:

$$\log_{10} a = 1,6075, \quad \log_{10} b = 636,8.$$

Отсюда уже можно для любой температуры рассчитать и найти степень разложения, так что для $\vartheta = \infty$ $\mu = 0,71$, т. е. *разложение йодистого водорода в состоянии равновесия никогда не превысит верхней границы, приблизительно равной 71%*; естественно, что приведенные выше условия будут соблюдены.

Случай второй: $n = 2$, т. е. при разложении количество молекул удваивается. Примерами тому может служить разложение:



Тогда из формулы (11) следует

$$\frac{(1 - \mu)(1 + \mu)}{\mu^2} = a \frac{b^{1/\vartheta}}{\vartheta} p,$$

или

$$\mu = \frac{1}{\left(1 + \frac{ab^{1/\vartheta}}{\vartheta} p\right)^{1/2}}. \quad (12)$$

Здесь, значит, степень разложения зависит от давления (при постоянной температуре), она увеличивается при уменьшении давления (для $p = \infty$ $\mu = 0$, для $p = 0$ $\mu = 1$), т. е. при постоянной температуре можно довести соединение до полного разложения за счет уменьшения давления¹¹ или, выражаясь более корректно: состояние устойчивого равновесия, при котором без внешних воздействий в природе не могут происходить никакие изменения, обусловлено полным разложением при исчезающем давлении. При этом представляется несущественным делать акцент на более точном способе выражения, так как разложение при низких давлениях часто проходит чрезвычайно медленно, и из-за этого состояние равновесия иногда вообще в точности не достигается.

При постоянном давлении μ растет с температурой, а именно от 0 до 1. Нет какой-либо определенной температуры, которую с бóльшим основа-

¹⁰ Al. Naumann. Thermochemie, S. 115 и след.

¹¹ Подтверждено экспериментами (L. Trost. C. r. Acad. Sci., 1878, 86, 332, 1395), проведенными на азотистом ангидриде.

нием, чем какую-то другую, можно было бы особенно охарактеризовать как «температуру разложения»; и та температура, для которой $\mu = 1/2$, также никакими особенностями не отличается.

Для диссоциации при постоянном объеме можно также воспользоваться уравнением (11), которое для $n = 2$ дает

$$\frac{1-\mu}{\mu^2} = ab^{1/3} \frac{R}{v},$$

или

$$\mu = \frac{2}{1 + \left(1 + \frac{4ab^{1/3}}{3} \frac{R}{v}\right)^{1/2}}.$$

Степень разложения μ растет по мере возрастания температуры от 0 до 1, растет она от 0 до 1 также с увеличением объема при постоянной температуре. Наконец, можно также получить из этих уравнений изменения температуры, давления и объема при постоянной степени разложения μ .

Мы рассмотрим еще кратко их применение прежде всего к диссоциации азотистого ангидрида и воспользуемся для этого приведенным выше уравнением (12):

$$\mu = \frac{1}{\left(1 + \frac{ab^{1/3}}{3} p\right)^{1/2}}.$$

Для определения постоянных a и b мы возьмем два любых числа из того ряда, которые Деви́ль и Троост¹² опубликовали на основе своих экспериментов с диссоциацией азотистого ангидрида при давлении, близком к атмосферному (747—764 мм); в частности, для температуры 26,7° С степень разложения $\mu = 0,1996$, а для температуры 100,1° $\mu = 0,8923$. Отсюда получим, отсчитывая ϑ от абсолютного нуля и принимая для p среднее давление, равное 755,5 мм,

$$\log_{10} a = 9,4210 \quad \text{и} \quad \log_{10} b = 2869.$$

Используя эти величины, я рассчитал степень разложения по последнему уравнению для $p = 755,5$ мм и для различных температур и сопоставил их с величинами из экспериментов Деви́лля и Трооста.

Разумеется, более разумным определением постоянных a и b можно было бы добиться и лучшего совпадения экспериментальных и расчетных данных. Пригодность нашей формулы должна еще подтвердиться тем, что указанные величины a и b справедливы и для других давлений. При этом я обнаружил совпадение между экспериментом и теорией настолько хорошее, как этого можно было только и ожидать; только при низких температурах проявились заметные отклонения. Так, например, для давления $p = 101$ мм (т. е. примерно $1/8$ атмосферного) и температуры

¹² H. Saint-Claire Deville, L. Troost. C. r. Acad. Sci., 1867, 64, 240. Из наблюдаемых значений плотности пара Наумапп (цит. выше соч., стр. 117) рассчитал степень разложения в процентах (т. е. 100 μ).

Темпера- тура, °С	Степень разложения		Разность эксперим.- расч.	Темпера- тура, °С	Степень разложения		Разность эксперим.- расч.
	μ расчетное	μ экспери- ментальное			μ расчет- ное	μ экспери- менталь- ное	
26,7	0,1996	0,1996	0	80,6	0,7633	0,7661	+0,0028
35,7	0,2711	0,2565	-0,0146	90,0	0,8361	0,8483	+0,0122
39,8	0,3131	0,2923	-0,0208	100,1	0,8922	0,8922	0
49,6	0,4187	0,4004	-0,0183	111,3	0,9331	0,9267	-0,0064
60,2	0,5441	0,5284	-0,0157	121,5	0,9566	0,9623	+0,0057
70,0	0,6575	0,6557	-0,0018	135,0	0,9751	0,9869	+0,0118

22,5° С, лежащей вообще вне рассмотренного выше температурного интервала, формула дает для степени разложения $\mu = 0,428$, в то время как Науман ¹³ наблюдал $\mu = 0,390$. Формула становится непригодной вблизи температуры конденсации, и это, по-видимому, происходит из-за того, что недостаточно хорошо выполняются требования к идеальному газу.

Аналогичным образом можно на основании имеющегося экспериментального материала проверить применимость теоретических формул для приведенных выше в качестве примера других соединений; мы, например, приведем здесь еще данные, относящиеся к парам йода, и сравним их с результатами Ф. Мейера и Крафтса ¹⁴. Из нашей последней формулы для диссоциации можно получить

$$\log_{10} a = 4,6306, \quad \log_{10} b = 6380$$

(рассчитано по данным двух наблюдений), и для постоянного значения $p = 727,7$ мм получаются следующие значения степени разложения.

Темпера- тура, °С	Степен разложения		Разность эксперим.- расч.	Темпера- тура, °С	Степень разложения		Разность эксперим.- расч.
	μ расчетное	μ экспери- ментальное			μ расчет- ное	μ экспери- менталь- ное	
855	0,089	0,086	-0,003	1390	0,662	0,662	0
940	0,145	0,145	0	1468	0,740	0,731	-0,009
1043	0,238	0,250	+0,012	1600	0,838	—	—
1275	0,523	0,505	-0,018	2000	0,959	—	—

Совпадение удовлетворительное; для других давлений экспериментальных данных еще нет.

Более высокие значения n приводят на основе общих формул для диссоциации (10) к более сложным закономерностям.

Киль, февраль, 1887 г.

¹³ Al. Naumann. Thermochemie, S. 128.

¹⁴ Meier, Crafts. Chem. Ber., 1880, 13, 851—873; Al. Naumann. Thermochemie, S. 120.

О ПРИНЦИПЕ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ*

Третье сообщение

ЗАКОНЫ НАСТУПЛЕНИЯ ЛЮБЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Введение

Данное сообщение содержит изложение выводов, которые можно сделать из принципа возрастания энтропии применительно к условиям наступления таких реакций, которые связаны с любыми физическими и химическими изменениями. Прежде всего отсюда получаются законы физического и химического равновесия системы соприкасающихся тел. Некоторые специальные случаи я рассмотрел уже в обоих предыдущих сообщениях; они, пожалуй, носили подготовительный характер, и, разумеется, содержание их в сущности входит как частное в данное обобщение. И все же я позволю себе, принимая это во внимание, останавливаться на некоторых уже ранее рассмотренных вопросах несколько менее подробно.

В первом разделе будут выведены фундаментальные уравнения, которые позволяют узнать о направлении какой-либо реакции, так же как это позволяют условия равновесия. Содержание этого раздела по существу полностью совпадает с данной несколько лет тому назад Гиббсом теорией¹, к сожалению, еще слишком малоизвестной. Два последующих раздела содержат применения каждого из уравнений к реакциям, которые самопроизвольно протекают в газовых смесях и разбавленных растворах. Они же в значительной степени подтверждают учение о сродстве, обоснованное Гульдбергом и Вааге, которое возникает здесь в качестве строгого следствия из принципа энтропии. Здесь же на частных случаях будет показано, в какой связи с общими термодинамическими характеристиками соответствующих веществ находятся константы химического сродства Гульдберга — Вааге, игравшие до сих пор некоторую роль только для тех уравнений, для которых их вводили. Эта связь позволяет определить термин «химическое сродство» в абсолютном смысле, а также дает возможность разъяснить то влияние, которое оказывают температура и давление на наступление реакции. Наконец, будет обсуждено немало кажущихся отклонений, которые выявляются при экспериментальной проверке теории Гульдберга — Вааге; недавно они побудили, как известно, Вант-Гоффа придать этой теории более современный вид.

* *M. Planck. Wied. Ann.*, 1887, 32, 462—503. Перевод И. Л. Гандельсмана, В. Я. Френкеля.

¹ *J. W. Gibbs. Trans. Conn. Acad.*, 1874/78, 3, 108, 343.

I. Общие уравнения

В каждом процессе, имеющем место в природе, сумма энтропий всех тел, претерпевающих в этом процессе какие-либо изменения, возрастает. В этом заключается принцип возрастания энтропии, единственный отправной пункт последующих исследований. Этому принципу можно придать и разные другие формулировки, но ни одна из них не звучит так просто и не действует так неограниченно, как данная. Уже в 1865 г. она была опубликована Клаузиусом², придумавшим название «энтропия», хотя заслуга первого использования этого принципа применительно к законам химических реакций (в частности, к диссоциации), несомненно принадлежит Хорстману³. Несколько позже Гиббс в уже упомянутой выше пространной статье разработал на основании следствий из этого принципа полную теорию, которая до сих пор так и осталась довольно общей. В последнее время Дюгем⁴ опубликовал достойный внимания труд, в котором он, исходя из аналогичных взглядов, вывел ряд законов наступления химических реакций.

Однако я должен заметить, что Дюгем не понял общности принципа энтропии. Если он во введении к своей книге⁵, обращаясь к Клаузиусу, Хорстману и лорду Рэлю, говорит: «Справедливость принципа увеличения энтропии ограничена, он распространяется только на систему тел, которая не воспринимает от окружающей среды или не отдает ей тепла, живой силы или работы. Не приняв во внимание это ограничение, можно сделать ошибочные выводы из названного принципа», то такое его возражение основано на принципиальном недоразумении. Ведь принцип энтропии совсем не требует того, чтобы энтропия каждого тела в отдельности увеличивалась бы с любым происходящим в природе изменением; он требует того, чтобы это имело место только для суммы энтропий всех тел, которые благодаря происходящему процессу претерпевают какие-либо изменения. При этом вполне может получиться так, что энтропия какого-то одного тела уменьшится, а это всегда бывает, если тепло отбирается от тела за счет теплопроводности. (Тогда уменьшение энтропии будет как раз равняться частному от деления отведенного количества тепла на температуру тела.) Если же в ходе процесса система тел получает тепло из окружающей среды или отдает его туда, то энтропия этой среды соответственно изменится, и это изменение энтропии должно, естественно, также быть включено в качестве слагаемого в сумму энтропийных изменений, так же как это делается для любого тела, участвующего в этом процессе. Можно предположить, что пренебрежение этим слагаемым и привело Дюгема к возражению против самого принципа.

² R. Clausius. Pogg. Ann., 1865, 125, 353.

³ A. Horstmann. Lieb. Ann, 1873, 170, 102.

⁴ P. Duhem. Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, 1886.

⁵ Там же, стр. IV.

Поскольку в соответствии со сказанным для суждения об условиях наступления некоторой реакции существенно важно знать, какое влияние она окажет на значение энтропии, то и мы обратимся в первую очередь к исследованию величин, определяющих эту функцию. Выражение для энтропии системы тел, или, что то же самое, сумма энтропий отдельных тел, зависит, конечно, от их состояния, т. е. от совокупности масс, плотностей, температур, внутреннего строения всех тел системы. Мы в дальнейшем всегда будем принимать, что во всей системе господствуют общая (абсолютная) температура ϑ и общее давление p . Пусть теперь система состоит из многих (в частном случае из одного) однородных (т. е. однородных во всех поддающихся измерению частях пространства) соприкасающихся тел, внутренняя структура которых может быть любой. Тогда энтропия каждого отдельного тела будет зависеть, наряду с ϑ и p , еще и от его массы и естественного состава.

Если такое однородное тело является химически простым веществом, или химическим соединением, или молекулярным соединением с неизменным весовым соотношением, например соединением с неизменным весовым соотношением или даже агрегатом из молекул, перемешанных друг с другом при неизменном весовом соотношении, но в остальном взаимодействующих между собой за счет любых сил, то этого уже достаточно для определения изменения температуры и давления их общей массы; ведь до тех пор пока сохраняется допущенное свойство, внутренний состав тела остается неизменным⁶. Но если тело представляет собой агрегат (раствор, смесь), состоящий из многих перемешанных между собой веществ с изменяющимся весовым соотношением, то и внутренний состав будет переменным, и для того чтобы определять состояние, а значит, и величину энтропии, необходимо знать весовые количества, которыми каждое вещество в отдельности представлено в общем теле. Это различие между телами, имеющими неизменный и переменный состав, чрезвычайно важно; на нем покоится целый ряд явлений, характерных для прохождения определенной реакции.

Для обозначения общего случая примем, что (однородное) тело состоит из некоторого числа химически простых веществ или химических соединений (например, воды, растворенных солей, кислот, абсорбированных газов), имеющих постоянные молекулярные веса $m, m_1, m_2, \dots$. Состояние тела будет полностью задано тогда, когда кроме температуры и давления будет еще известно число молекул, которым каждое вещество представлено в этом теле. Обозначим эти числа через $n, n_1, n_2, \dots$. Тогда масса и состав тела будут полностью определяться следующими символами:

$$\{nm, n_1m_1, n_2m_2, \dots$$

⁶ Конечно, неплохо было бы иметь какое-либо специальное название для таких составных тел с неизменным весовым соотношением, поскольку описываемая система отнюдь никак не попадает под понятие химической композиции (в противоположность физической). Поэтому я ограничиваюсь только тем, что просто буду говорить о постоянном составе.

Так, например, символы



означают гомогенный раствор, состоящий из n молекул воды, n_1 молекул сульфата натрия, n_2 молекул нитрата натрия и т. д. При этом здесь оказывается совершенно безразличным, отвечает ли этот состав требованиям равновесного состояния или нет.

Далее, символы

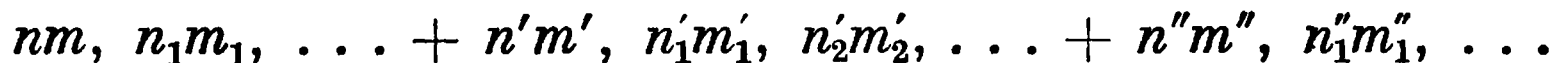


означают гомогенную смесь, состоящую из n молекул йодоводорода, n_1 молекул водорода, n_2 молекул двухатомного и n_3 одноатомного йодного пара. Подобным же образом

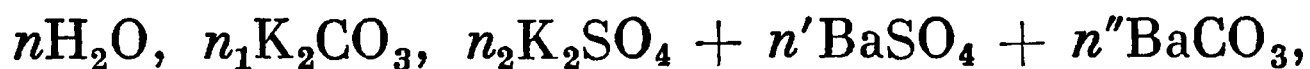


означает некоторое количество (n молекул) палладия, в каждом содержится в абсорбированном состоянии n_1 молекул водорода. Таким способом можно, очевидно, представить каждое гомогенное тело любого состава с помощью определенного символа. Если же в каком-то частном случае тело имеет «неизменный состав», то число различных переменных n , конечно, сократится до одного.

Если рассматриваемая система состоит из многих гомогенных тел произвольного состава, которые соприкасаются друг с другом, то систему, очевидно, можно полностью определить с помощью следующего обозначения:



Величина t — молекулярный вес, а n — число молекул. При этом вещества, обозначения которых разделены только запятой, образуют гомогенное тело, в то время как каждый знак плюс отделяет особое тело, граничащее с другими только по определенной поверхности соприкосновения. Отдельные тела различают штрихами; отдельные вещества внутри одного тела — цифрами. И сразу же становится понятным значение записанных следующим образом символов:



Агрегатное состояние любого из тел определяется без особых указаний; так, в первом примере соли бария твердые, во втором — углекислота газообразная, в третьем — поваренная соль (в соприкосновении с водным раствором) предполагается твердой. Но если нужно, то во избежание неопределенности удобно пользоваться предложенными Оствальдом⁷ обо-

⁷ W. Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2. 1886, S. 28.

значениями, в соответствии с которыми молекулярные веса твердых тел пишутся жирным шрифтом, жидких — обычным, а газообразных — курсивом. Согласно сказанному, выражение



означает n молекул льда в соприкосновении с n' молекулами воды и n'' молекулами водяного пара. Аналогично



означает раствор n молекул воды и n_1 молекул эфира в соприкосновении со смесью паров этих веществ. Применение этих символов существенно помогает обнаружить общность в реакциях, которые нам надлежит рассмотреть.

Если кроме состава заданы температура ϑ и давление p , то состояние системы известно, и энтропия некоего тела S оказывается определенной функцией от $\vartheta, p, n, n_1, n_2 \dots$ — величин, которые мы в последующем всегда будем рассматривать как переменные.

В случае заданного таким образом состояния системы может возникнуть вопрос о том, наступит ли изменение системы в природе и в каком направлении оно произойдет, если допустить, что эта система будет полностью предоставлена самой себе. Допустим, что такое изменение произойдет. Для того чтобы ни в коей мере не ограничивать общности этого процесса, допустим, что при этом все переменные системы каким-то образом изменятся и что в то же время какое-то определенное количество тепла перейдет в систему из окружающей среды (или наоборот). Тогда, согласно принципу энтропии, сумма энтропий всех как-то изменившихся тел увеличится, так что

$$\delta S + \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta \sigma > 0,$$

где S, S', S'' — энтропии отдельных гомогенных соприкасающихся друг с другом тел системы, а σ — энтропия окружающей среды. В дальнейшем для обозначения суммирования по различным телам системы мы всегда будем применять знак $\sum$, и тогда мы можем записать

$$\sum \delta S + \delta \sigma > 0.$$

Для расчета $\delta \sigma$ обозначим отдаваемое из окружающей среды в систему тепло (его механический эквивалент) через δQ ; тогда получим

$$\delta \sigma = - \frac{\delta Q}{\vartheta}.$$

Но по первому основному закону имеем

$$\delta Q = \sum (\delta U + p \delta V),$$

где U — энергия, а V — объем тела. Отсюда окончательно получим

$$\sum \left(\delta S - \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta} \right) > 0.$$

Энтропия, энергия и объем тела являются определенными функциями от ϑ , p , n , n_1 , n_2 , ... Поэтому мы можем также написать

$$\begin{aligned} \sum \delta \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} - \frac{\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial V}{\partial \vartheta}}{\vartheta} \right) + \delta p \left(\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial U / \partial p + p \partial V / \partial p}{\vartheta} \right) + \\ + \delta n \left(\frac{\partial S}{\partial n} - \frac{\partial U / \partial n + p \frac{\partial V}{\partial n}}{\vartheta} \right) + \dots > 0. \end{aligned}$$

Под знаком суммы коэффициенты при $\delta \vartheta$ и δp равны нулю, поскольку в общем случае

$$dS = \frac{dU + p dV}{\vartheta},$$

при условии, что изменения S , U и V вызваны только изменениями температуры и давления (но не изменениями состава).

Введем далее для краткости обозначение⁸:

$$S - \frac{U + pV}{\vartheta} = \Phi,$$

тогда неравенство запишется в следующем виде:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots > 0.$$

Словами оно звучит так: направление процесса, который в системе протекает сам по себе, всегда будет таковым, что вызванное изменениями величин n изменение функции $\Sigma \Phi$ должно быть положительным. (Это изменение отнюдь не следует смешивать с общим изменением той же функции, которое, кроме того, обусловлено еще и величинами $\delta \vartheta$ и δp !)

Отсюда следует плодотворный вывод: равновесие всегда будет иметь место в тех случаях, когда состояние системы отвечает условию, согласно которому при всех возможных изменениях переменной n функция $\Sigma \Phi$ больше не будет возрастать, т. е. достигает максимума; ведь тогда, по предыдущему положению, невозможно, чтобы в природе начался какой-либо процесс. Согласно этому, условие равновесия гласит:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots = 0,$$

где δn представляет собой уже не какое-то определенное как ранее, а вообще любое виртуальное изменение. В этом уравнении содержатся и все последующие положения. Будет ли равновесие более или менее ста-

⁸ В двух своих предыдущих сообщениях я вместо Φ использовал функцию $W = \vartheta \Phi$.

бильным, зависит от того, могут ли существовать другие максимумы $\Sigma\Phi$ и каковыми они могут быть (переохлажденные состояния, пересыщенные растворы, взрывчатые вещества и т. д.).

Если мы обратим свое внимание, далее, на любое бесконечно малое виртуальное изменение состояния, то нам нужно будет сразу же поинтересоваться одновременно происходящими изменениями числа молекул n , причем не абсолютными значениями вариации δn в последнем уравнении, а только их отношением. Поэтому если принять в общем случае

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n' : \delta n'_1 : \dots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu' : \nu'_1 \dots,$$

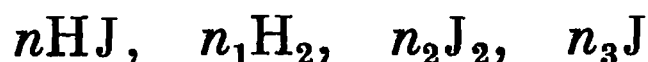
где величины ν могут быть конечными, то вместо δn можно подставить соответствующее ν в условие равновесия. В дальнейшем для ν мы всегда будем выбирать простейшие целые числа, которые будут означать отношение одновременно изменяющихся чисел молекул, положительных или отрицательных по знаку, в зависимости от того, будет ли число молекул соответствующего вещества увеличиваться или уменьшаться за счет реакции. Пусть, например, в гомогенном растворе



одна молекула сульфата натрия и две молекулы азотной кислоты превращаются в нитрат натрия и серную кислоту; тогда для этого изменения состояния мы получим

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 2, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = -2.$$

Допустим, далее, что в однородной газовой смеси



имеет место изменение состояния, сводящееся к разложению двух молекул йодистого водорода и по одной молекуле водорода и йодного пара; тогда

$$\nu = -2, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 0.$$

Другая реакция получится, если двухатомная молекула йодного пара разложится на две одноатомные: тогда

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 2.$$

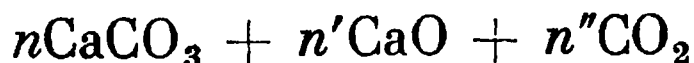
Еще пример: в системе из трех гомогенных тел



мы получим для бесконечно «малой» реакции, наступление которой возможно,

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu' = 1, \quad \nu'' = -1;$$

далее, в системе



имеем

$$\nu = -1, \quad \nu' = 1, \quad \nu'' = 1$$

(разложение бикарбоната кальция); в системе



имеем

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu' = -1$$

(растворение одной молекулы соли).

Система



допускает три различных изменения состояния: во-первых, $\nu = -1$, $\nu' = 1$, $\nu'' = 0$ (плавление льда); далее, $\nu = 0$, $\nu' = -1$, $\nu'' = 1$ (испарение воды); и, наконец, $\nu = -1$, $\nu' = 0$, $\nu'' = 1$ (сублимация льда). Если нужно, чтобы имело место равновесие, то каждое изменение в отдельности должно удовлетворять уравнению для этого условия.

Наконец, в системе



можно допустить, что либо $\nu = -1$, $\nu_1 = 0$, $\nu' = 1$, $\nu'_1 = 0$ (испарение воды из раствора), либо $\nu = 0$, $\nu_1 = -1$, $\nu' = 0$, $\nu'_1 = 1$ (испарение эфира из раствора).

Таким образом, видно, что каким бы большим ни было число тел и как бы ни сложен был их состав, можно все же для каждого произвольного изменения состояния систематическим образом найти подобное же выражение, и если даже такой способ представления для простых случаев может показаться несколько громоздким, то все же в нем есть то преимущество, что он допускает обобщение самых различных изменений одинаковыми законами. Ведь для каждой из составленных систем значений справедливым остается условие равновесия, которое получается подстановкой ν вместо δn :

$$\sum \nu \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \dots = 0, \quad (I)$$

которое распространяется на все гомогенные тела системы. Если в системе возможны различные реакции, как это имело место в приведенных нами примерах, то это уравнение, естественно, остается справедливым для каждой из них в отдельности. Это условие совершенно так же соответствует тому обстоятельству, что условие равновесия какой-либо механической системы распадается на многие отдельные уравнения по степеням свободы, имеющимся в этой системе.

Выведенное только что уравнение охватывает, таким образом, все случаи термодинамического и химического равновесия. Но к этому можно было бы добавить еще одно общее замечание. Зачастую выводят условия равновесия системы тел, или, соответственно, соотношения, которые имеют место между различными переменными системы в состоянии равновесия, исходя из рассмотрения определенных необратимых циклических про-

цессов, сообразуясь со свойствами рассматриваемого случая и целями, которые надлежит достигнуть, а затем подвергают их проверке с помощью второго закона механической теории теплоты в форме, приданной ему Клаузиусом. Такой метод всегда приводит к цели, но применять его в каждом отдельном случае нужно другими способами. Однако уравнение (I) содержит все то, что можно было бы заключить из рассмотрения циклических процессов, т. е. оно может полностью заменить эту методику. И это происходит потому, что не может существовать никакого циклического процесса, как бы искусно он ни был придуман, который в какой-то мере смог бы способствовать познанию истины, открывающей нечто новое и независящее от принципа энтропии.

Для применения уравнения (I) к конкретным случаям необходимо знать функцию Φ для каждого из подлежащих рассмотрению тел и ее зависимость от переменных $\vartheta, p, n, n_1, n_2, \dots$, и именно определению этих данных в значительной мере посвящены исследования, описанные в следующем разделе. Что касается, прежде всего, зависимости от ϑ и p , то она вытекает уже из общих основных законов термодинамики и может быть представлена настолько просто, что вывод ее мы собираемся дать в конце этого же раздела. По определению следует, в частности, для некоторого гомогенного тела

$$d\Phi = d\left(S - \frac{U + pV}{\vartheta}\right) = dS - \frac{dU + pdV}{\vartheta} + \frac{U + pV}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} dp.$$

Допустим, что причиной изменения Φ являются только изменения ϑ и p ; тогда

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta}$$

и, следовательно,

$$d\Phi = \frac{U + pV}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} dp,$$

из чего непосредственно вытекает

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{U + pV}{\vartheta^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{V}{\vartheta}.$$

Эти уравнения послужат нам для определения зависимости равновесия от температуры и давления.

II. Тела постоянного состава

Для начала мы рассмотрим случай, когда в рассматриваемой системе имеется одно или много тел «постоянного состава». Здесь, как и далее, под термином «тело» мы подразумеваем не отдельные химические материалы, а целые составные гомогенные субстанции определенных геометрических форм и размеров. Такое тело состоит из молекул только одного вида (или групп молекул, смешанных с неизменным соотношением), его внут-

ренный состав остается постоянным, а состояние зависит, помимо температуры и давления, еще только от общей его массы. Поэтому для него существует только одно-единственное n , которым как раз и определяется эта масса. Поскольку, таким образом, функция Φ по общему определению всегда пропорциональна массе, то для тел с постоянным составом мы получаем

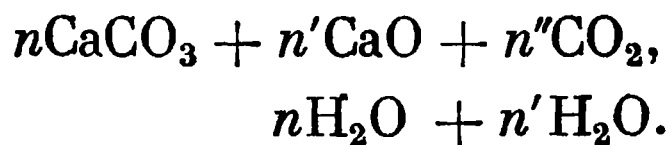
$$\Phi = n\varphi, \quad \varphi = s - \frac{u + pv}{\vartheta};$$

здесь через s , u и v обозначены энтропия, энергия и объем единицы молекулярного веса, т. е. функции, которые в данном случае могут зависеть только от температуры и давления. Итак, мы имеем $\partial\Phi/\partial n = \varphi$, и весь вклад от такого тела в общее условие равновесия (I) сводится только к одному члену $v\varphi$, который, поскольку v является величиной безразмерной, зависит только от ϑ и p . Отсюда и влияние, которое оказывает на равновесие системы присутствие тела с неизменным составом, совершенно независимо от его массы. Этому положению соответствует сформулированный Гульдбергом и Вааге закон: «Действующая (активная) масса твердого материала (например, соли бария) в растворе есть величина постоянная». Однако не только твердые, но и жидкие или газообразные тела оказывают на равновесие системы это постоянное воздействие, если только они имеют неизменный состав.

Специальным случаем для принятого только что предположения является наличие во всей системе тел с неизменным составом. Для записи такой системы мы используем такую символику:

$$tn + n't' + n''t'' + \dots$$

Здесь каждому телу соответствует свое собственное n . Примерами тому являются системы



В своей первой статье ⁹ я назвал изменение состояния такой системы «чистой химической реакцией» и подробно рассмотрел ее особенности. Здесь об этом достаточно сказать несколько слов. Происходящие одновременно изменения чисел молекул выразятся в виде

$$\delta n : \delta n' : \delta n'' : \dots = v : v' : v'' : \dots$$

Отсюда из уравнения для равновесия (I) мы, аналогично приведенному выше, получим

$$v\varphi + v'\varphi' + v''\varphi'' + \dots = \vartheta, \quad (\text{I})$$

где соответствующие отдельным телам функции φ определяются также же образом, как это было сделано выше, и зависят только от температур

⁹ *M. Planck. Wied. Ann., 1887, 30, 562.*

и давления. Величины v , как и везде, являются количественными параметрами, указывающими на изменения молекулярных весов, имеющими положительное или отрицательное значения в зависимости от того, увеличивается или уменьшается число молекул за счет реакции.

Условие равновесия выражает тем самым определенную зависимость между ϑ и p , т. е. каждой произвольной температуре соответствует совершенно определенное равновесное («нейтральное») давление, и наоборот. Если в природе это условие выполняется, то равновесие имеет место при всех обстоятельствах, при любых весовых соотношениях тел; если, однако, оно не выполняется, то реакция пойдет самостоятельно вплоть до самого конца. Справедливость этого закона была признана в многочисленных отдельных случаях, а для случая химического взаимодействия впервые Дебре¹⁰, который нашел, что разложение CaCO_3 (исландского известкового шпата) прекращается, как только давление диссоциации достигает определенного значения, зависящего только от температуры. Ниже этого давления, таким образом, разложение происходит полностью, а выше (при той же температуре) имеет место обратный процесс — соединение. Тот же закон остается справедливым каждый раз, когда внутренний состав тела сохраняется неизменным. При этом необязательно, чтобы такое тело постоянного состава было химическим соединением; оно может представлять собой, например, также и физическую смесь, если только состав ее постоянен. Возьмем для примера систему, состоящую из двух тел:



(твердый нашатырь, соприкасающийся со смесью аммиака и газообразного хлористого водорода в эквивалентных количествах); при наступлении реакции (разложения) внутренний состав каждого из тел остается неизменным, и, значит, закон Дебре справедлив в полной мере. Если же NH_3 и HCl будут присутствовать не в эквивалентных количествах, то состав смеси будет меняться по мере разложения, и, следовательно, здесь больше нет места условиям «чистого» химического процесса. Также не справедлив закон Дебре и в случае диссоциации газообразных тел, так как здесь вся система (неразложенное соединение и продукты диссоциации) объединяется в одно тело, внутренний состав которого за счет реакции изменяется. Для физических процессов испарения, плавления, сублимации, так же как и переходе тела в свою аллотропную модификацию, он остается справедливым при тех же условиях. Пусть имеется система из двух тел $n\text{H}_2\text{O} + n'\text{H}_2\text{O}$ (вода и водяной пар), $v = 1$, $v' = -1$; тогда условие равновесия имеет вид

$$\varphi - \varphi' = 0;$$

оно может быть записано и по-другому:

$$s - \frac{u + pv}{\vartheta} = s' - \frac{u' + p'v'}{\vartheta}.$$

¹⁰ Debray. C. r. Acad. Sci., 1867, 64, 603.

Это уравнение содержит законы для насыщенных паров ¹¹.

Известные свойства функции Φ позволяют непосредственно установить то влияние, которое оказывает изменение температуры на условия равновесия системы. Продифференцируем указанное уравнение равновесия (II): $v\Phi + v'\Phi' + v''\Phi'' + \dots = 0$ по ϑ , рассматривая p (нейтральное давление) как единственную функцию от ϑ ; тогда получится

$$v \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Phi}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} \right) + v' \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Phi'}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} \right) + \dots = 0,$$

или, с учетом выведенных ранее соотношений (если заменить в них Φ на ϕ , т. е. разделить на n),

$$(vu + v'u' + \dots) + p(vv + v'v' + \dots) = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (vv + v'v' + \dots).$$

Левая часть уравнения представляет собой (отрицательную) теплоту реакции, т. е. то количество тепла, которое воспринимается извне, если при температуре ϑ и давлении p в системе образуется v молекул первого тела, v' молекул второго тела и т. д. (v положительно или отрицательно). Она состоит из двух слагаемых: приращения внутренней энергии и затраченной внешней работы. Правая часть уравнения содержит температуру, производную нейтрального давления по температуре и обусловленное упомянутой реакцией увеличение общего объема. Для случая физического изменения состояния это уравнение первоначально было применено Клаузиусом ¹², а для химического (испарение хлористого аммония) — Хорстманом ¹³.

Недавно выведенные здесь и в моем первом сообщении положения о свойствах «чистых реакций» получили серьезное подтверждение благодаря исследованиям Вант-Гоффа ¹⁴ о «температуре преобразования» системы (астраканит [Astrakanit], медно-кальциевый ацетат и т. д.). Температура преобразования по Вант-Гоффу является не чем иным, как соответствующей атмосферному давлению нейтральной температурой; это значит, что при более низкой температуре реакция протекает полностью в одном направлении, при более высокой — полностью в противоположном, в то

¹¹ *M. Planck. Gleichgewichtszustände isotroper Körper. München, 1880, S. 39.* Вместо этого в исследовании Гельмгольца об изменениях в точке замерзания (*R. von Helmholtz. Wied. Ann., 1887, 30, 402*) можно, впрочем, найти другой, отличающийся от приведенного закон, который я могу объяснить только неправильным применением учения о свободной энергии: «Если соприкасаются между собой две части одного тела, находящиеся в двух состояниях, то их свободные энергии должны быть равными». Если записать вышеприведенное уравнение в виде $(u - \vartheta s) - (u' - \vartheta s') = p(v' - v)$, то станет очевидным, что разность свободных энергий отнюдь не равна нулю, а, напротив, равна внешней работе — закон, который, в основном, был уже в 1875 г. выведен Максвеллом для случая испаряющихся систем (*C. Maxwell. Nature, 11, 358*). Ср. также: *R. Clausius. Wied. Ann., 1880, 9, 356*.

¹² *R. Clausius. Pogg. Ann., 1850, 79, 368.*

¹³ *A. Horstmann. Berl. Ber., 1869, 2, 137.*

¹⁴ *Van't Hoff, van Deventer. Z. phys. Chem., 1887, 1, 165; Reicher. Ibid., S. 221.*

время как при самой температуре преобразования всегда имеет место равновесие, независимо от того, насколько далеко эта реакция успела пройти. С давлением, однако, температура преобразования будет изменяться; а именно, согласно нашему последнему равенству, она будет расти вместе с давлением, если это происходит при увеличении общего объема, связанного с прохождением обеих противоположно направленных эндотермических реакций (с подводом тепла). В определенных случаях возможно даже, путем соответствующего изменения внешнего давления, сделать температуру преобразования равной комнатной и тем самым осуществить химическое разложение за счет одного лишь давления ¹⁵.

Все эти положения должны быть справедливыми для любой реакции между телами постоянного состава, к которым с одинаковым успехом можно отнести как физические процессы плавления и испарения, так и сложнейшие химические процессы между этими телами. Таким образом, «чистые» химические реакции и соответствующие им равновесные состояния являются естественной противоположностью по отношению к остальным, для которых равновесие зависит не только от давления и температуры, но также и от внутреннего состава, от концентрации — без этого понятия мы до сих пор могли обходиться. Такие процессы мы рассмотрим в следующих разделах.

III. Смесь идеальных газов

Перед тем как приступить к выводу условий равновесия для тел с изменяющимся составом, рассмотрим систему, состоящую исключительно из идеальных газов, как это, например, может реализоваться в природе в случае диссоциации газообразных соединений. Такая система образует состояние равновесия единого гомогенного тела, символическое выражение которого имеет следующий вид:

$$nt, n_1t_1, n_2t_2, \dots,$$

где t — молекулярный вес, а n — число молекул (частное от деления массы на вес молекулы) некоего газа. Расчет характеристической функции Φ оказывается возможным благодаря сделанному допущению о том, что газы образуют простую смесь, т. е. что смешению их не сопутствует совершение внутренней работы. Тогда, как известно, можно вывести все термодинамические функции для смеси из рассмотрения отдельных газов и можно считать, что каждый из них при заданной температуре ϑ занимает весь объем V , предоставленный смеси. Молекулярные объемы отдельно для каждого газа будут при этом иметь вид

$$\frac{V}{n} = v, \quad \frac{V}{n_1} = v_1, \quad \frac{V}{n_2} = v_2, \dots$$

Каждому из таких молекулярных объемов газов соответствует, по законам Бойля и Гей-Люссака, определенное давление (парциальное давление π , π_1 , π_2 , . . .), а общее давление смеси равно сумме этих парциальных давлений:

$$p = \pi + \pi_1 + \pi_2 + \dots$$

Аналогично полная энергия U и полная энтропия S являются суммами соответствующих относящихся к отдельным газам парциальных величин. Отсюда в конце концов и рассчитывается Φ как функция ϑ , p , n , n_1 , n_2 , . . .

Определим теперь в первую очередь парциальное давление π одного газа с температурой ϑ и молекулярным объемом $V/n = v$. Для этого мы располагаем выражением

$$\pi v = R\vartheta,$$

где R означает константу, которая по закону Авогадро для всех идеальных газов имеет одно и то же значение. В абсолютной системе единиц (сантиметр — грамм — секунда — градус Цельсия), если считать $H_2 = 2$, она равна

$$R = 8,28 \cdot 10^5. \quad \text{Размерность: } \frac{[\text{длина}]^2 \cdot [\text{молекулярный вес}]}{[\text{время}]^2 \cdot [\text{температура}]}$$

Единица молекулярного веса (соответственно значение величины для H_2) выбрана совершенно произвольно, поскольку речь идет только об относительном весе молекул. Поэтому, сохраняя единицы для длины, массы, времени и температуры, можно соответствующим выбором меры молекулярного веса придать для константы произвольное значение, например равное 1. Но тогда единицу молекулярного веса следует выбрать так, чтобы молекулярный объем единицы какого-либо газа при абсолютной температуре, равной 1, создавал давление, равное 1. Благодаря такой методике мера (Maass) молекулярного веса будет зависеть от меры остальных единиц так, что размерность молекулярного веса представляется в виде

$$\frac{[\text{время}]^2 \cdot [\text{температура}]}{[\text{длина}]^2}.$$

Такой выбор единицы этой величины имеет, очевидно, то преимущество, что постоянный численный коэффициент R , который обычно нужно вводить во все расчеты, полностью выпадает. В последующем мы будем поэтому пользоваться такой системой единиц. При проведении численных расчетов можно в любой момент вернуться к обычной системе единиц, для чего следует только помнить, что для H_2 здесь принято значение, равное не 2, а $2 : (828 \cdot 10^5) = 242 \cdot 10^{-10}$. Во многих случаях, когда дело касается только отношений молекулярных весов или количества молекул, выбор системы единиц не окажет влияния на численный результат.

С учетом принятой системы единиц закон Бойля, Гей-Люссака и Авогадро записывается в следующем простом виде:

$$\pi v = \vartheta,$$

или, подставляя вместо v его значение V/n ,

$$\pi V = n\vartheta.$$

Аналогично, для других газов

$$\pi_1 V = n_1\vartheta, \quad \pi_2 V = n_2\vartheta$$

и т. д.

Суммируя все эти выражения, получим

$$pV = \vartheta (n + n_1 + \dots)$$

или

$$V = \frac{\vartheta}{p} (n + n_1 + n_2 + \dots).$$

Таким образом, V выражается как функция от ϑ , p и числа молекул. Что касается, далее, энергии смеси U , то она является суммой парциальных энергий отдельных газов. Если через c (константа) обозначить удельную теплоемкость при постоянном объеме для единицы молекулярного веса газа, то энергия газа будет равна $n(c\vartheta + h)$, где h — константа; следовательно, полная энергия смеси будет равна

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1\vartheta + h_1) + n_2(c_2\vartheta + h_2) + \dots$$

Если перейти теперь к расчету энтропии смеси S , то мы также придем к суммированию всех парциальных энтропий. Энтропия s единицы молекулярного веса некоторого газа определяется выражением: $ds = \frac{du + \pi dv}{\vartheta}$, где u — молекулярная энергия, v — молекулярный объем, π — парциальное давление газа.

Подставив значения du и π , получим $ds = c \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{dv}{v}$, так что $s = c \log \vartheta + \log v + k$, где k — константа. Если теперь подставить вместо v его значение V/n , а затем вместо V найденное выше выражение, то молекулярная энтропия записывается в форме

$$s = c \log \vartheta + \log \left(\frac{\vartheta}{p} \frac{n + n_1 + n_2 + \dots}{n} \right) + k,$$

а общая энтропия смеси

$$S = ns + n_1s_1 + n_2s_2 + \dots;$$

здесь вместо s , s_1 , s_2 , ... следует подставить выражения, соответствующие найденным выше. В целях сокращения записи для отношения числа молекул одного газа к общему числу всех имеющихся в смеси молекул введем специальные обозначения

$$\frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots} = C, \quad \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots} = C_1, \dots$$

и назовем положительную правильную дробь C «концентрацией» газа в смеси. Сумма всех концентраций равна 1. В чем состоит отличие этого

способа измерения естественного состава смеси от всех остальных, мы покажем ниже при рассмотрении растворов.

Значение же общей энтропии

$$S = n[(c + 1) \log \vartheta - \log p - \log C + k] + n_1[(c_1 + 1) \log \vartheta - \log p - \log C_1 + k_1] + \dots$$

представлено здесь теперь как функция от ϑ , p , n , n_1 , $\dots$.

Наконец, по найденным значениям S , U и V получается выражение для функции Φ

$$\Phi = n \left[(c + 1) (\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta} \right] + \\ + n_1 \left[(c_1 + 1) (\log \vartheta - 1) - \log p - \log C_1 + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta} \right] + \dots$$

Отсюда определяются и содержащиеся в уравнении равновесия (I) производные от Φ :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = (c + 1) (\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta}$$

и т. д.

При дифференцировании Φ по n , n_1 , n_2 , $\dots$ следует учитывать, что в то время как ϑ и p (так же как и константы k и h) остаются неизменными, значения концентраций C указанным образом зависят от n , так что частная производная от $n \log C + n_1 \log C_1 + n_2 \log C_2 + \dots$ по n будет равна $\log C$. Если теперь при наступлении какой-либо реакции (например, разложения) соответствующие изменения чисел молекул выразятся как

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \dots,$$

то для равновесия относительно данной реакции справедливо условие (I):

$$\nu \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \dots = 0,$$

в которое следует только подставить найденные значения производных от Φ . Однако это уравнение можно существенно упростить за счет использования эмпирического закона, по которому атомная теплоемкость всех газов имеет одинаковое значение. Тогда удельная теплоемкость единицы молекулярного веса газа c просто пропорциональна числу объединенных в молекуле атомов, которое мы пока что можем обозначить через α , α_1 , α_2 , $\dots$. Если иметь в виду, что общее число атомов смеси, равное $n\alpha + n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \dots$, при всех обстоятельствах остается неизменным, так что $\nu\alpha + \nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2 + \dots = 0$, то отсюда непосредственно следует, что $\nu c + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \dots = 0$. Это уравнение является искомым; за счет его использования существенно упрощается условие равновесия (I). Впрочем, если принятый закон правилен не совсем строго, то это отнюдь

ничего не меняет в ходе нашего рассмотрения, разве что соответствующие выражения будут иметь несколько более сложный вид. Введем, далее, для сокращения записи константы

$$\begin{aligned} \nu_0 + \nu_1 + \nu_2 + \dots &= \nu_0, \\ \nu h + \nu_1 h_1 + \nu_2 h_2 + \dots &= -\log h_0, \\ \nu(k-1) + \nu_1(k_1-1) + \nu_2(k_2-1) + \dots &= \log k_0; \end{aligned}$$

тогда условие равновесия будет гласить:

$$\nu \log C + \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \dots = \log k_0 + \frac{\log h_0}{\frac{\vartheta}{p}} + \nu_0 \log \frac{\vartheta}{p}, \quad (\text{III})$$

или, в другом виде,

$$C^\nu \cdot C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \dots = k_0 h_0^{1/\vartheta} \left(\frac{\vartheta}{p} \right)^{\nu_0}. \quad (\text{IIIa})$$

Это уравнение содержит в себе общий закон диссоциации газообразных соединений. Из него можно рассчитать концентрации C ¹⁶ отдельных газов в состоянии равновесия, т. е. степень диссоциации для любых температур и давлений, используя значения констант k_0 и h_0 (определенные, например, по двум экспериментам). В соответствии с определением, h_0 дает непосредственные сведения о теплоте диссоциации. Закон, конечно, справедлив независимо от каких-либо атомистических гипотез и основан он только на принципе энтропии с учетом допущения о том, что рассматривается смесь идеальных газов и что атомная теплоемкость является постоянной величиной. Если же от последнего условия отказаться, то уравнение равновесия обобщится весьма простым способом с помощью константы. Применительно к особым случаям я вывел этот же закон несколько другим образом в своем втором сообщении¹⁷; с учетом и ссылками на него здесь будут приведены еще некоторые примеры.

Разложение йодистоводородной кислоты. Символическая запись системы:



Для изменения состояния имеем $\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 = \nu : \nu_1 : \nu_2$. Если реакция заключается в превращении двух молекул йодистого водорода в молекулы йода и водорода, то $\nu = -2$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, так что, согласно (IIIa),

$$C_1 C_2 / C^2 = k_0 h_0^{1/\nu},$$

т. е. степень диссоциации зависит только от температуры, а не от давления, что и было в основном показано экспериментами Лемуана¹⁸.

¹⁶ Поскольку величины C безразмерны, то и значение их совсем не зависит от выбранных здесь специальных единиц молекулярных весов.

¹⁷ *M. Planck. Wied. Ann.*, 1887, 34, 189.

¹⁸ *Lemoine. Ann. chimie et phys.*, 1887, 12, 183.

Если пары йода и водорода присутствуют в эквивалентных количествах ($n_2 = n_1$), то $C_2 = C_1$ и приведенное выше уравнение запишется в виде:

$$C_1 = C(k_0 h_0^{1/\vartheta})^{1/2}.$$

Отсюда получаются значения концентраций, так как в общем случае $C + C_1 + C_2 = 1$. Вопрос о том, что в случае $\vartheta = \infty$ отсюда следует, что превращение проходит неполностью, а достигает только некоторого предварительного значения, ставился мною еще в последнем сообщении.

Разложение азотистой кислоты. Символическая запись системы:

$$n\text{N}_2\text{O}_4, n_1\text{NO}_2 \text{ и } \delta n : \delta n_1 = \nu : \nu_1.$$

Для разложения одной молекулы имеем $\nu = -1$, $\nu_1 = 2$ и, следовательно, согласно (IIIa),

$$C_1^2/C = k_0 h_0^{1/\vartheta} \frac{\vartheta}{p};$$

отсюда, поскольку $C + C_1 = 1$, получаются значения C и C_1 . Точно к такому же результату приводят теоретические исследования Гиббса¹⁹, Больцмана²⁰ и Ван-дер-Ваальса²¹, проведенные совершенно различными способами, и если даже последние опыты Е. и Л. Натансонов²² и не свидетельствуют о полном совпадении теоретических и экспериментальных данных, то я все же вместе с Оствальдом²³ придерживаюсь того мнения, что отмеченные отклонения могут быть удовлетворительно объяснены несовершенным выполнением условий, из которых исходило построение теории, особенно из того, что относится к свойствам смеси идеальных газов.

Если в системе

$$n\text{HI}, n_1\text{H}_2, n_2\text{I}_2, n_3\text{I}$$

(смесь йодистого водорода, водорода и паров двух- и одноатомного йода) возможны два вида реакций, а именно:

$$1) \nu = -2, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 0,$$

$$2) \nu = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 2,$$

то для случая равновесия должно выполняться условие (III) для каждой из этих видов реакций; отсюда следуют два уравнения:

$$C_1 C_2 / C^2 = k_0 h_0^{1/\vartheta} \text{ и } C_3^2 / C_2 = k'_0 h_0'^{1/\vartheta} \frac{\vartheta}{p}.$$

¹⁹ Gibbs. Trans. Conn. Acad., 1874, 3, 239.

²⁰ Boltzmann. Wied. Ann., 1884, 22, 65.

²¹ Van der Waals. Beibl. zu Ann. Phys., 1880, 4, 751.

²² E. Natanson, L. Natanson. Wied. Ann., 1885, 24, 454; 1886, 27, 606.

²³ Ostwald. Lehrb. allg. Chem., 1887, 2, 734.

Таким образом, все концентрации определяются как функции температуры и давления, поскольку $C + C_1 + C_2 + C_3 = 1$ и, кроме того, предполагается заданным отношение числа атомов йода к числу атомов водорода во всей смеси. Сказанное справедливо и для более сложных случаев.

IV. Разбавленные растворы

После того как в предыдущем разделе мы вывели выражение для входящей в общее условие равновесия функции Φ для тел постоянного состава и для смеси идеальных газов, здесь будет сделано то же самое для случая разбавленных растворов с соответствующим применением к законам химического и физического равновесия в растворах. Для разбавленного гомогенного раствора характерно, что число молекул растворителя очень велико по сравнению с числом молекул растворенного вещества. Эта предпосылка является необходимым и достаточным условием для справедливости всех последующих выводов. Символическая запись какого-либо гомогенного раствора представится как $nt, n_1t_1, n_2t_2, \dots$ (t — молекулярный вес, n — число молекул одного вещества), причем обозначения n и t без индексов относятся к растворителю. Отсюда нетрудно понять смысл, например, следующей символической записи:



Если теперь раствор разбавлен, то n очень велико по сравнению с n_1, n_2, n_3 и n_4 , т. е. концентрации отдельных веществ в растворе очень малы. Отсюда, однако, следует, что энергия U и объем V раствора пропорциональны числу молекул n , т. е. что эти величины имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} U &= nu + n_1u_1 + n_2u_2 + \dots, \\ V &= nv + n_1v_1 + n_2v_2 + \dots, \end{aligned}$$

причем u, u_1, u_2, v, v_1, v_2 зависят только от температуры ϑ , давления p и химической природы отдельных веществ.

Поскольку для случая $n_1 = 0 = n_2 = \dots$ U обращается в nu , V — в nv , то u и v являются энергией и объемом единицы молекулярного веса чистого растворителя, в то время как $u_1, v_1, \dots$ помимо природы соответствующего материала будут зависеть еще и от растворителя. Смысл обоих написанных уравнений можно интерпретировать непосредственно физически: первое означает, что при дальнейшем разбавлении раствора не происходит никаких тепловых эффектов; ведь если число n увеличивается при постоянных ϑ и p , то и U вырастет как раз на величину энергии, которая содержится в добавленном количестве растворителя, так что в результате этого добавления никаких изменений температуры не происходит.

Совершенно аналогичным образом из второго уравнения следует, что при дальнейшем разбавлении не произойдет никакого сокращения и

расширения объема, а что он просто увеличится на величину добавленного объема. Таким образом, в случае обоих этих уравнений в каждом особом случае здесь имеется возможность заранее предсказывать, применимы ли выводимые в дальнейшем законы для определенных растворов, а особенно достаточна ли степень их разбавления. В противном случае вышеприведенные уравнения следует заменить более общими, сохраняя весь ход последних расчетов неизменным. В остальном допустимость тех же самых выводов, если вопрос касается не только жидких, но даже газообразных или твердых тел, представляется очевидной. Характерное предположение, которое мы должны сделать, заключается в том, что в рассматриваемом гомогенном теле число молекул одного вещества должно быть очень большим по сравнению со всеми остальными в нем содержащимися. Однако в целях более детального рассмотрения мы остановимся здесь на случае жидкого агрегатного состояния.

Сначала рассмотрим выражение для энтропии S раствора.

Мы имеем

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta},$$

причем дифференциалы относятся к изменениям, связанным с p и ϑ , в то время как концентрацию следует считать постоянной.

Отсюда следует

$$dS = \frac{n(du + pdv) + n_1(du_1 + pdv_1)}{\vartheta} + \frac{n_2(du_2 + pdv_2) + \dots}{\vartheta}.$$

Поскольку все n не зависят друг от друга, а u и v не зависят от n , то и коэффициенты n , n_1 , n_2 , ... представляют собой полные дифференциалы от ϑ и p . Это значит, что существуют функции s , s_1 , s_2 , ..., зависящие от ϑ и p так, что

$$ds = \frac{du + pdv}{\vartheta}, \quad ds_1 = \frac{du_1 + pdv_1}{\vartheta}, \dots$$

Интегрируя, получим

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + \dots$$

Здесь N , N_1 , N_2 , ... являются постоянными интегрирования и зависят только от числа молекул n , а не от ϑ и p , в то время как s , s_1 , s_2 , ... наоборот, не могут и не должны считаться зависящими от числа молекул.

Расчет величины N представляет собой задачу наибольшей важности. Решение ее можно найти, используя то обстоятельство, что значения Λ остаются неизменными, если оставлять постоянным число молекул n произвольно варьируя температуру и давление. Мы примем, что при постоянном n ϑ очень велико, а p очень мало. Тогда, в конце концов каждое из содержащихся в растворе веществ, в том числе и сам растворитель, будет пребывать в состоянии, соответствующем идеальному газу.

так как при соответствующем возрастании температуры и уменьшении давления связь между молекулами может быть как угодно ослаблена. Поэтому и весь раствор приобретает свойства смеси идеальных газов, и для такой смеси мы можем, так же как и в предыдущем разделе, применить выведенные там выражения для U и V :

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1\vartheta + h_1) + n_2(c_2\vartheta + h_2) + \dots,$$

$$V = \frac{\vartheta}{p}(n + n_1 + n_2 + \dots).$$

При этом, впрочем, совершенно безразлично, может ли упомянутое состояние в действительности быть достигнуто на опыте и будет ли оно вообще устойчиво равновесным состоянием или нет; ведь приведенные выражения от этого совершенно не зависят. Сравнивая их с выведенными выше в случае разбавленных растворов общими выражениями для U и V , мы видим, что при увеличивающейся ϑ и уменьшающемся p функция u принимает вид $c\vartheta + h$, а функция v вид ϑ/p . Отсюда по определению получается

$$ds = (du + pdv)/\vartheta \text{ и } s = (c + 1) \log \vartheta - \log p + k,$$

$$s_1 = (c_1 + 1) \log \vartheta - \log p + k_1$$

и т. д., причем, согласно тому, что было там установлено, постоянные k не зависят от числа молекул n . Таким образом, выражение для S получается в следующем виде:

$$S = n[(c + 1) \log \vartheta - \log p + k + N] +$$

$$+ n_1[(c_1 + 1) \log \vartheta - \log p + k_1 + N_1] + \dots$$

Однако на основании выводов, сделанных в предыдущем разделе, мы полностью знаем значение энтропии смеси идеальных газов как функцию от ϑ , p , n , n_1 , n_2 . . . ; при этом из сравнения последнего выражения с тем, что дано в предыдущем, получается

$$N = -\log C, \quad N_1 = -\log C_1, \quad N_2 = -\log C_2 \dots,$$

причем

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots} \dots$$

Поскольку значения N совершенно не зависят от ϑ и p , то они остаются теми же для любых температур и давлений, и мы можем вообще для энтропии разбавленных растворов записать:

$$S = n(s - \log C) + n_1(s_1 - \log C_1) + n_2(s_2 - \log C_2) + \dots$$

Тем самым определена и искомая функция Φ . Положим для краткости

$$s - \frac{u + pv}{\vartheta} = \varphi;$$

тогда, согласно данному определению, имеем

$$\Phi = n(\varphi - \log C) + n_1(\varphi_1 - \log C_1) + n_2(\varphi_2 - \log C_2) + \dots,$$

где φ не зависят от числа молекул.

Следовательно,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - \log C, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - \log C_1 \text{ и т. д.}$$

Это выражение для Φ охватывает все рассмотренные нами до сих пор случаи. Оно справедливо как для разбавленных растворов, так и для смеси идеальных газов, а также и для тела постоянного состава. В последнем случае, в частности, следует положить $n_1 = n_2 = \dots = 0$, и тогда оказывается, что $C = 1$, а $\Phi = n\varphi$.

Перейдем теперь к рассмотрению общего случая. Пусть система состоит из любого множества гомогенных соприкасающихся тел рассматриваемого вида; ее символическая запись будет, таким образом, следующей:

$$n\varphi, n_1\varphi_1, n_2\varphi_2, \dots + n'\varphi', n'_1\varphi'_1, \dots + n''\varphi'', n''_1\varphi''_1, \dots + \dots$$

В этой системе некоторое изменение состояния можно представить в виде

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n' : \delta n'_1 : \dots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu' : \nu'_1 : \dots$$

Равновесие будет иметь место в том случае, когда, в соответствии с уравнением (I),

$$\sum \nu (\varphi - \log C) + \nu_1 (\varphi_1 - \log C_1) + \nu_2 (\varphi_2 - \log C_2) + \dots = 0,$$

причем суммирование распространяется на все тела. Записав это по другому, получим

$$\sum \nu \log C + \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \dots = \sum \nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots \quad (\text{IV})$$

Для сокращения записи заменим правую часть уравнения на $\log K$ а вместо логарифмов перейдем к самым числам; тогда уравнение равновесия получит вид:

$$nC^\nu \cdot C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \dots = K, \quad (\text{IVa})$$

где слева подразумевается умножение соответствующих величин, относящихся ко всем телам системы; величина K от концентраций не зависит

Пусть, например, нужно определить условия равновесия в следующей системе, состоящей из трех тел:



В этом случае получаем

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2}, \quad C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2},$$

$$C' = \frac{n'}{n'} = 1, \quad C'' = 1;$$

для реакции, при которой по одной молекуле сульфата калия и карбоната бария превратятся в карбонат калия и сульфат бария, мы имеем

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu' = -1, \quad \nu'' = 1.$$

Отсюда получаются условия равновесия

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad \text{или} \quad \frac{n_1}{n_2} = K, \quad (\text{IVa})$$

правильность которых была подтверждена экспериментами Гульдберга и Вааге²⁴. Вообще же уравнение (IVa) очень похоже на формулу, выведенную Гульдбергом и Вааге (в цитированной их работе) на основании совсем других рассуждений.

Поэтому, учитывая то обстоятельство, что эти рассуждения получили существенное подтверждение в термомеханических экспериментах Томсена из данных Оствальда по определению удельных весов, а также наблюдений образования сложных эфиров, выполненных Вант-Гоффом²⁵, здесь представляется особенно интересным исследовать, в чем заключаются отклонения уравнения (IVa), вытекающего непосредственно из принципа энтропии, от формулы Гульдберга — Вааге. Здесь мы встретимся с несколькими несущественными отличиями.

Рассмотрим сначала левую часть уравнения. У Гульдберга и Вааге она представлена отношением, в котором вещества, образующиеся одновременно при наступлении некоторой реакции, противопоставлены веществам, разлагающимся при этом. То же самое справедливо и для уравнения (IVa), поскольку показатели степеней ν могут быть положительными и отрицательными в зависимости от того, будет ли увеличиваться или уменьшаться за счет реакции число молекул соответствующего вещества. Зато имеется отличие при измерении внутреннего состава тел системы. В то время как у нас концентрация C какого-либо вещества является величиной безразмерной и равной отношению числа молекул данного вещества к общему числу содержащихся в том же теле молекул, у Гульдберга и Вааге вместо нее выступает «активная масса», т. е. содержащееся в единице объема число эквивалентных единиц, которую можно было бы назвать «объемной» концентрацией, в противоположность введенной у нас «численной» концентрации. Мне кажется, что последняя в действительности является более подходящей для того, чтобы служить мерой состава тела. Во-первых, в этом случае состав тела представляется независимым от его плотности, ведь если его, например, просто сжать, то численные концентрации не изменяются, а объемные изменяются, хотя состав и останется тем же. Далее, термодинамический смысл величины K в уравнении (IVa) будет наиболее простым; она, в частности, не зависит от объемов тел, что не всегда имеет место в случае формулы Гульдберга —

²⁴ *Guldberg, Waage*. Etudes sur les affinités chimiques. Christiania, 1867, p. 11; J. prakt. Chem., 1879, 19, 91.

²⁵ Ср.: *Ostwald*. Lehrb. allg. Chem., 1887, 2, 651.

Вааге²⁶. Наконец, мы получаем преимущество и в том, что условие равновесия в одном и том же виде может быть применено как к гомогенным, так и к гетерогенным системам; ведь для твердого нерастворимого тела, например $C = 1$, и влияние его само по себе пропадает в левой части уравнения. У Гульдберга и Вааге, напротив, в этом случае нужно пользоваться специальным предположением о том, что активная масса нерастворимого тела является константой.

Но еще более важным является следующий момент: концентрации C следует измерять числом молекул, а отнюдь не эквивалентными весами. Не следует думать, что одно и то же получится, если вместо молекулярных весов будут взяты эквиваленты, но все показатели степеней ν принять равными 1. Из-за этого закон, выражаемый уравнением (IVa), получился бы совсем другим. В действительности, при выводе условий равновесия существенным было использование нами принципа Авогадро, согласно которому для состояния идеальных газов молекулярные объемы всех газов равны, что, конечно, несправедливо для эквивалентных объемов. На этом принципе, а также и на другом, согласно которому каждое вещество соответствующим повышением температуры и понижением давления можно привести в состояние идеального газа, и основан весь наш вывод.

Наконец, левая часть уравнения (IVa) отличается от формулы Гульдберга — Вааге еще и тем, что в ней присутствуют не только концентрации растворенных веществ, но также и концентрация самого растворителя (C без индекса, близкое по величине к единице). Правда, во многих случаях это обстоятельство не обуславливает никаких изменений в уравнении, причем именно тогда, когда за счет реакции число молекул растворителя в растворе не увеличивается и не уменьшается, поскольку при этом $\nu = 0$, а C как множитель совершенно пропадает. Но этот множитель приобретает существенное значение, как только реакция приводит к появлению или исчезновению из раствора молекул растворителя например, при испарении или замерзании раствора. Для этого случая, который у Гульдберга и Вааге требует особого рассмотрения, но который, как и всякий другой, охвачен уравнением (IVa), мы приведем примеры в дальнейшем.

Если же мы теперь обратимся к рассмотрению правой части уравнения, то здесь Гульдберг и Вааге имеют только некоторую определенную константу сродства, зависящую от температуры, давления и природы реагирующих веществ, но не от концентраций. То же справедливо и для величины K в уравнении (IVa), но с существенным дополнением, так что

$$K = \prod e^{\nu\varphi} e^{\nu_1\varphi_1} e^{\nu_2\varphi_2} \dots,$$

где умножение распространяется на все тела системы.

²⁶ См., например: *B. Guldberg, Waage. J. prakt. Chem., 1879, 19, 95.*

Таким образом, K является произведением, отдельные сомножители которого относятся к каждому из растворенных веществ и к самому растворителю (φ без индекса), а величина которого, по определению, в общем случае задается энтропией, энергией и объемом независимо от концентрации и степени разбавления.

К этому можно добавить нечто еще большее сказанного. Если в каком-то растворе цифры 1 и 2 относятся к двум солям, образованным с одинаковым основанием, то по измерениям Томсена и особенно Оствальда²⁷ во многих случаях произведение $e^{v_1\varphi_1}e^{v_2\varphi_2}$ совершенно не зависит от этого основания, а зависит лишь от природы кислот и растворителя. То же справедливо и для двух солей одной и той же кислоты. Впрочем, так как этот закон не вытекает непосредственно из принципа энтропии, здесь мы, поскольку речь идет только о следствиях из этого принципа, откажемся от такого детального разбора и перенесем исследования разнообразных и важных выводов, следующих отсюда, в другое место.

Некоторому телу постоянного состава (например, нерастворимому твердому телу) в выражении для K соответствует, естественно, только один множитель вида $e^{v\varphi}$. Но если система состоит исключительно из таких тел, то все концентрации $C, C', C'', \dots = 1$ и в качестве условия равновесия мы получим выражение

$$1 = e^{v\varphi + v'\varphi' + \dots} \text{ или } v\varphi + v'\varphi' + \dots = 0,$$

т. е. то же уравнение, которое было выведено для этого особого случая. Для смеси идеальных газов с числами молекул $n, n_1, n_2, \dots$ с учетом выведенных выше значений s, u и v для идеального газа получим

$$\varphi = (c + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k - \frac{h}{\vartheta},$$

$$\varphi_1 = (c_1 + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, как и в предыдущем разделе, из уравнения (IVa) снова вытекает известное условие равновесия для смеси идеальных газов, так что ясно виден общий смысл этих уравнений.

Известные свойства постоянных химического сродства K позволяют сделать заключения относительно их зависимости от температуры и давления, а благодаря этому получить выводы и о зависимости от них же условий равновесия.

Влияние температуры. Взяв частные производные (при постоянном p) по ϑ от идентичного уравнения

$$\log K = \sum v\varphi + v_1\varphi_1 + v_2\varphi_2 + \dots,$$

получим

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \sum v \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} + \dots$$

²⁷ Ostwald. Lehrb. allg. Chem., 1887, 2, 777.

или

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{\sum (v u + v_1 u_1 + \dots) + p \sum (v v + v_1 v_1 + \dots)}{\vartheta^2}.$$

Но теперь числитель дроби представляет собой количество тепла, подведенного извне к системе, при условии, что реакция происходит при постоянной температуре и постоянном давлении так, что числа молекул отдельных веществ изменяются на $v, v_1, v_2, \dots$ (внутренняя энергия + + внешняя работа). Следовательно, если это количество тепла обозначить через Q_0 , то

$$\partial \log K / \partial \vartheta = \frac{Q_0}{\vartheta^2}.$$

Это уравнение выведено Вант-Гоффом²⁸; из него можно с точностью до численного коэффициента, зависящего от выбора единиц, заключить о влиянии, оказываемом температурой.

Между тем оно показывает также, что если реакция протекает без теплового эффекта, то параметр сродства K , а значит и условие равновесия, не зависят от температуры. Соответствие его с опытом удовлетворительное.

Влияние давления. Совершенно таким же образом, дифференцируя $\log K$ по p при постоянной ϑ , получим

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = \sum v \frac{\partial \varphi}{\partial p} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \dots$$

или, имея в виду формулы, приведенные на стр. 44,

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{\sum (v v + v_1 v_1 + \dots)}{\vartheta}.$$

Числитель дроби представляет собой прирост общего объема (сумму изменений объемов отдельных тел системы), который наступает, если при постоянной температуре и постоянном давлении числа молекул веществ изменяются на $v, v_1, v_2, \dots$. Обозначим это изменение объема системы через V_0 ; тогда получится

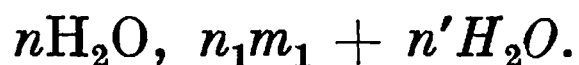
$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{V_0}{\vartheta}$$

— уравнение, которое, между прочим, показывает, что равновесие не зависит от давления, если в ходе реакции не происходит изменения объема системы. В таком обобщенном виде выводить это уравнение нельзя, даже если в частных случаях, особенно для процессов растворения, зависимость равновесия от давления неоднократно была уже предметом исследований.

²⁸ *Van't Hoff. Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous.*— Kgl. svenska vetenskapsakad. handl. (Stockholm), 1886, 21, № 17.

Далее мы обсудим применимость уравнения (IV) к нескольким особенно простым случаям, которые раньше нельзя было рассматривать под таким углом зрения.

Упругость паров разбавленных растворов солей. Допустим, что нужно определить при заданной температуре ϑ давление p водяного пара над поверхностью разбавленного раствора соли. Если обозначить молекулярный вес растворенной соли через m_1 , то для рассматриваемой системы символическая запись будет иметь следующий вид:



Система состоит из двух гомогенных тел: раствора n_1 молекул соли и n молекул воды (n_1 очень мало по сравнению с n) и n' молекул водяного пара. Отсюда концентрации запишутся так:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Для наступающей реакции (испарение воды)

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu' = 1.$$

Тогда условие (IV)] для равновесия упростится и запишется как

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

При этом φ относится к единице молекулярного веса чистой воды — жидкости, а φ' — к водяному пару. Принимая во внимание значение константы C (близкой к 1), получим

$$\frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Это уравнение выражает зависимость между концентрацией, температурой и давлением в состоянии равновесия. Ему можно придать еще более наглядную форму, если принять во внимание физический смысл функции φ . Если обозначить давление насыщенных паров над чистой водой — жидкостью — при заданной температуре ϑ через p_0 , то, разлагая в ряд по степеням $(p - p_0)$, получим

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_0 (p - p_0), \quad \varphi' = \varphi'_0 + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} \right)_0 (p - p_0).$$

Здесь индекс «0» означает, что вместо давления нужно подставлять его величину p_0 . Ряд можно оборвать на первом члене, поскольку разность $(p - p_0)$ из-за большой степени разбавления всегда будет очень малой. Проведя вычитание, получим

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (p - p_0) \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} \right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_0 \right\}.$$

Но $\varphi_0 = \varphi'_0$, так что мы получим

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v'_0}{\vartheta} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v_0}{\vartheta},$$

где v'_0 и v_0 означают соответственно молекулярные объемы воды в виде пара и чистой жидкости при температуре ϑ и давлении p_0 . Отсюда приведенная выше формула для равновесия запишется в следующем виде:

$$\frac{n_1}{n} = (p_0 - p) \frac{v'_0 - v_0}{\vartheta}.$$

Пренебрегая, наконец, величиной v_0 по сравнению с v'_0 , представим, далее, с учетом определенной единицы молекулярного веса, выражение $v'_0 = \vartheta/p_0$. Это не приведет к большой ошибке, при низких давлениях особенно, и уравнение запишется тогда в следующем виде:

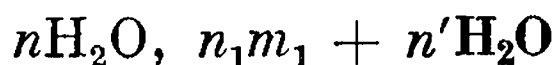
$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n},$$

т. е. относительное понижение упругости пара непосредственно равно концентрации (отношению числа молекул соли и воды). Это уравнение, естественно, не зависит от выбранной в наших расчетах особой единицы молекулярного веса. Если взять однопроцентный раствор (одна весовая часть соли в 100 весовых частях воды), который, вообще говоря, не всегда удовлетворяет условиям большой степени разбавления, то получится, что $n\text{H}_2\text{O} = 100 n_1 m_1$ или для $\text{H}_2\text{O} = 18$, $\frac{n_1}{n} = 1/(5,6 m_1)$. Подставляя эти данные в написанную выше формулу, получим

$$\frac{p_0 - p}{p_0} m_1 \cdot 5,6 = 1.$$

В таком виде Вант-Гофф²⁹ вывел закон молекулярного понижения упругости паров на основе рассмотрения некоторого необратимого циклического процесса, но с той существенной модификацией, которая заключается в том, что в первой части уравнения вместо 1 появляется константа, зависящая от природы соли. Значение этого расхождения и причина многих кажущихся отклонений в величинах наблюдаемых упругостей паров от выведенного здесь закона будут подробно обсуждены в дальнейшем.

Точка замерзания разбавленных растворов солей. Пусть будет задана температура замерзания ϑ разбавленного водного раствора при атмосферном давлении p . Если снова обозначить молекулярный вес растворенной соли через m_1 , то символическая запись системы примет вид:



²⁹ Van't Hoff. Kgl. svenska vetenskapsad. handl., 1886, 21, 22.

(система двух гомогенных соприкасающихся тел, из которых одно состоит из n молекул воды и n_1 молекул соли, а другое — из молекул воды).

Концентрации запишутся так:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = 1,$$

а соответствующие изменения чисел молекул в том случае, когда замерзает одна молекула воды из раствора, имеют вид:

$$\nu = -1; \quad \nu_1 = 0; \quad \nu' = 1.$$

Отсюда следует, что равновесие будет иметь место, если, согласно уравнению (IV),

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

При этом φ относится к единице молекулярного веса чистой воды в жидком состоянии, а φ' — ко льду. Учитывая то обстоятельство, что n_1 очень мало по сравнению с n , получим

$$-\log C = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Это условие равновесия может быть еще немного преобразовано подстановкой значений φ' и φ . Если обозначить температуру замерзания чистой воды при атмосферном давлении p через ϑ_0 , то после разложения в ряд по степеням $(\vartheta - \vartheta_0)$ получим

$$\varphi' = \varphi'_0 + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 (\vartheta - \vartheta_0), \quad \varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 (\vartheta - \vartheta_0).$$

При этом введенный индекс «0» означает, что вместо температуры следует подставлять ее значение, равное ϑ_0 . Ряд можно оборвать на члене с первой степенью $(\vartheta - \vartheta_0)$; из-за большой степени разбавления эта разность очень мала. Тогда получится

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (\vartheta - \vartheta_0) \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 \right\}.$$

Но $\varphi'_0 = \varphi_0$, а

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 = \frac{u'_0 + p\nu'_0}{\vartheta_0^2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 = \frac{u_0 + p\nu_0}{\vartheta_0^2},$$

где ν'_0 и ν_0 — молекулярные объемы, u'_0 и u_0 — молекулярные энергии для воды в твердом и жидком состоянии при температуре ϑ_0 и давлении p .

Отсюда формула для равновесия приобретает вид

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta - \vartheta_0) \frac{(u'_0 - u_0) + p(\nu'_0 - \nu_0)}{\vartheta_0^2},$$

или, поскольку числитель дроби в правой части уравнения выражает, очевидно, теплоту плавления Q_0 (внутренняя энергия + внешняя работа) молекулы льда, взятую с отрицательным знаком, то

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta_0 - \vartheta) \frac{Q_0}{\vartheta_0^2}.$$

Но в абсолютной системе единиц (сантиметр — грамм — секунда — градус Цельсия) ϑ_0 близко к 273; далее, теплота плавления грамма льда приблизительно равна $80 \cdot 42\,800 \cdot 981$ (80 — теплота плавления в калориях, 42 800 — механический эквивалент тепла, 981 — ускорение силы тяжести), и, значит, молекулярная теплота плавления, выраженная с помощью выбранных нами единиц молекулярного веса, оказывается равной $80 \cdot 42\,800 \cdot 981 \cdot 18 : (828 \cdot 10^5) = Q_0$.

Из последнего уравнения получается

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)}{102},$$

т. е. понижение температуры, поделенное на 102, равно концентрации (отношение чисел молекул соли и воды). Поскольку концентрация — величина безразмерная, то число 102 должно иметь размерность температуры. Базируясь на однопроцентном растворе (одна весовая часть соли в 100 весовых частях воды), получаем $n_{\text{H}_2\text{O}} = 100 n_1 m_1$ или, поскольку $\text{H}_2\text{O} = 18$, $n_1/n = 1/(5,6 m_1)$.

Подстановка в написанное выше выражение дает

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{18,2} m_1 = 1.$$

Сравним это выражение с выведенным совершенно другим образом уравнением Вант-Гоффа ³⁰, где снова справа вместо 1 стоит упомянутая выше константа i , смысл которой мы сейчас и исследуем.

Кажущиеся отклонения от теории. Если привести сравнение выведенных нами выше следствий из теории, особенно законов, относящихся к упругости паров и к точке замерзания разбавленных солей, с результатами экспериментальных исследований, проведенных в последнее время в этой области Вюльнером, Рюдорфом, де Коппе и главным образом Раулем ³¹, т. е. если проверить вытекающие из теории соотношения между уменьшением упругости пара или, соответственно, понижением температуры замерзания, с одной стороны, и молекулярным весом соли, с другой стороны, с результатами экспериментов, то во многих случаях окажется, что имеет место заметное расхождение. Если даже некоторые эксперименты в недостаточной степени будут соответствовать условиям, при которых эти соотношения справедливы, то все же нельзя не увидеть,

³⁰ *Van't Hoff*. Kgl. svenska vetenskapsad. handl., 1886, 21, 24.

³¹ *W. Ostwald*. Lehrb. allg. Chem., 1885, 1, 403.

что во многих, если не в большинстве, случаях солей упомянутое отклонение не удастся приписать подобным второстепенным обстоятельствам. А именно окажется, что в уравнениях для упругости пара и точки замерзания однопроцентных растворов подстановка наблюдаемых значений и молекулярного веса соли в левую часть уравнения отнюдь не обращает ее в единицу, а дает чаще всего несколько большее значение. Это обстоятельство и побудило Вант-Гоффа выдвинуть другое общее уравнение равновесия вместо данного Гульдбергом и Вааге, которое отличается от последнего введением особой константы, зависящей от природы растворенной соли таким образом, что вместо 1 в этих соотношениях появляется константа i . Вант-Гофф рассчитал также различными методами значения величины i для ряда растворимых в воде веществ ³².

Тогда возникает вопрос о том, как развитая нами теория, в основе своей существенно отличающаяся от теории Вант-Гоффа, объясняет эти соображения. Ведь предпосылки, на которых она основывается, имеют столь общую природу, что тут вряд ли что-нибудь можно изменить. Они, с одной стороны, заключаются в допущении ничем не ограниченной справедливости принципа энтропии, а с другой — в том, что все вещества могут быть переведены в состояние идеального газа путем достаточного для этого повышения температуры и уменьшения давления, и что для этого состояния справедливым будет закон Авогадро. Отказ хотя бы от одного из этих допущений равнозначен необходимости пересмотра тех законов, которые представлялись нам, среди прочих, в качестве надежной основы всех теоретических исследований и в применении которых мы видели главное преимущество предложенного нами метода. Прежде чем решиться на такой шаг, нам следует сделать все возможное для того, чтобы обойтись другими предпосылками.

Таким образом, не остается ничего другого, как признать действительно справедливыми теоретические формулы для упругости пара и температуры замерзания, а причину наблюдаемых отклонений искать в неправильном их применении. Но поскольку значения упругости пара и температуры замерзания, вытекающие непосредственно из данных наблюдений, нужно воспринимать как выражение фактов, то мы вынуждены допустить, что величина m_1 молекулярного веса соли в растворе, упругость пара или точку замерзания которого наблюдают, не является такой, как ее предполагает теоретический вывод соотношения. Иными словами, каждое кажущееся отклонение от теории является указанием на то, что молекулы соли в растворе не таковы, какими их обычно считают, а что соль в растворе претерпевает некоторое химическое изменение.

Легко показать, как и за счет чего химическое изменение (разложение) соли в растворе изменяет вид теоретических соотношений.

³² *Van't Hoff*. Kgl. svenska vetenskapsad. handl., 1886, 21, 27.

Допустим, что не все молекулы соли однородны, а что среди них находятся n_1 молекул с молекулярным весом m_1 ; далее, n_2 — с молекулярным весом m_2 и т. д.; тогда символическая запись рассматриваемой системы будет иметь вид

$$n\text{H}_2\text{O}, n_1m_1, n_2m_2, \dots + n'\text{H}_2\text{O},$$

где $n'\text{H}_2\text{O}$ означает либо пар, либо лед.

Концентрации запишутся так:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots},$$

$$C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \dots}, \quad C' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Если одна молекула воды испарится или, соответственно, замерзнет, то

$$v = -1, \quad v_1 = 0, \quad v_2 = 0, \quad v' = 1,$$

и формула равновесия (IV) представится в виде

$$-\log C = -\varphi' + \varphi,$$

или, с учетом значения C (близкого к 1),

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n} = -\varphi' + \varphi.$$

Отсюда точно таким же способом, как и выше, выводится закон, описывающий понижение молекулярной упругости паров и точки замерзания:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{102} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n},$$

т. е. для какого-либо разбавленного водного раствора относительное понижение упругости паров или точки замерзания, поделенное на 102, непосредственно равняется отношению числа всех молекул растворенного вещества (при этом безразлично, будут ли они однородными или разнородными) к числу молекул воды. Эта формула претендует на точную количественную справедливость; для большинства веществ она дает, однако, большее число молекул, чем это обычно принималось, т. е. указывает на частичное или полное химическое разложение вещества в растворе.

Если бы следствия из этого положения потребовали существенной модификации господствующих доныне общих представлений о структуре растворов, то мне все же не известны факты, которые смогли бы доказать их несостоятельность. Более того, представляется, что некоторые наблюдения в других областях (относительно большие степени сродства разбавленных растворов, напоминающие свойства *status nascendi*, способность легко разлагаться под влиянием слабейших гальванических токов, явления внутреннего трения) говорят за то, что во всех разбавлен-

ных растворах имеет место более или менее полное разложение молекул растворенных веществ. Этот подход хорошо согласуется с представлениями, разработанными Л. Мейером ³³, В. Оствальдом ³⁴, С. Аррениусом ³⁵ о свойствах молекул растворенных веществ, причем с его помощью сделан еще один шаг вперед, и степень разложения найдена количественно. Исходная точка теории Вант-Гоффа, согласно которому вещество в разбавленном растворе ведет себя как идеальный газ, тоже, в конце концов, может привести к аналогичным следствиям. Ведь так же как аномальные плотности у идеальных газов можно объяснить разложением молекул, так и отклонение в величине константы i от нормального значения 1 в законе Бойля и Гей-Люссака ³⁶ можно приписать разложению молекул растворенного вещества.

Во всяком случае можно считать установленным, что принятие выведенного здесь закона представляет единственную возможность привести опытные данные в соответствие с общими принципами термодинамики, которые до сих пор рассматривались в качестве прочной основы научных исследований и считались незыблемыми.

Киль, июль 1887 г.

³³ *L. Meyer. Moderne Theorien der Chemie, S. 327.*

³⁴ *W. Ostwald. Lehrb. allg. Chem., 1, S. 817.*

³⁵ *S. Arrhenius. Z. phys. Chem., 1887, 1, 297; Mem. Acad. Sci. Suède, 6 Juni, 1883.*

³⁶ *Van't Hoff. Køl. svenska vetenskapsad. handl., 1886, 21, 14.*

О ПРИНЦИПЕ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ*

Четвертое сообщение

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Введение

Если второе начало теории теплоты справедливо всегда и если, следовательно, из всех разнообразных сил, действующих в природе, не найдется ни одной, посредством которой тепло может без компенсации передаваться от более холодного тела к более нагретому, то принципу возрастания энтропии должны подчиняться все силы природы. И следует ожидать, что, опираясь на второе начало, можно делать выводы об основных условиях равновесия и о направлении происходящих самих собою изменений как при термических и химических, так равно и при электрических и других процессах. Этот вывод я проверил в предыдущей работе об электрохимических процессах, и он подтвердился по всем пунктам, по которым опыт позволяет прийти к определенному решению. Отсюда можно заключить, что эта же теория справедлива и в других пунктах¹.

Поэтому, если в дальнейшем речь будет идти также и о вещах, во многих отношениях известных, то все же, как мне кажется, представляет общий интерес систематически сопоставить различные виды электрохимического равновесия, имеющие место при контакте гетерогенных проводников (металлов, электролитов), исходя из указанной новой точки зрения. Наиболее плодотворными оказываются результаты, полученные для слабых растворов, так как энтропия последних благодаря термодинамическим исследованиям уже известна. С одной стороны, они ведут к новому, не связанному с общепринятыми воззрениями подтверждению предложенной В. Нернстом теории электродвижущего действия ионов в растворах и у неполяризуемых электродов, благодаря которой, как известно, была еще более усовершенствована основанная Г. Гельмгольцем теория цепей концентрации. С другой стороны, они ведут к соответ-

* *M. Planck. Wied. Ann.*, 1891, 44, 385—429. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ К. Нейман (*C. Neumann. Ber. Sächs. Ges. Wiss.*, 1891, 2/III, 135) недавно назвал принцип возрастания энтропии очень сомнительным. Однако, несмотря на тщательные усилия, мне пока не удалось найти хотя бы одно место в его остроумных исследованиях, содержащее противоречие с этим принципом. Вероятно, основанием для сомнения послужила слишком большая общность принципа; но именно она, на мой взгляд, является решающим преимуществом, так как делает возможными прежде всего очень простую и точную формулировку второго начала, а затем, именно благодаря ей, целый ряд дальнейших выводов, поддающихся проверке опытным путем.

ствующим, но не простирающимся столь далеко, законам о поляризуемых электродах, которые частично перекрываются с выдвинутыми Г. Липпманом, Г. Гельмгольцем и Э. Варбургом теориями и будут обсуждены во взаимосвязи с ними.

§ 1. Общее определение энтропии и ее свойства

Опыт свидетельствует о том, что при всех процессах, происходящих в природе, по крайней мере в неорганической природе, имеют место некоторые изменения, так что полное возвращение Вселенной к состоянию, которое было прежде, невозможно. Это приводит к следующему утверждению: существует функция, зависящая от состояния Вселенной в данный момент времени, значение которой вследствие происходящих самих собою в природе изменений всегда возрастает. Этот принцип, впервые высказанный Клаузиусом, образует отправную точку нашего исследования. Если мы назовем эту функцию энтропией, то тем самым мы одновременно в самом общем виде дадим определение этого понятия, единственно возможное при современном уровне наших знаний. Очевидно, возрастание энтропии исключает всякое возвращение Вселенной в ее прежнее состояние.

Если мы даже не в состоянии указать общее выражение функции для энтропии, то все же некоторые свойства его мы знаем. Первое — это то, что энтропия Вселенной представлена суммой функций, каждая из которых относится только к одному отдельному телу (или к части тела). Если назвать такой член суммы энтропией соответствующего тела, то энтропия Вселенной равна сумме энтропии всех тел. Если мы рассматриваем некоторый процесс, в котором участвует только ограниченное число тел, то принцип возрастания энтропии надо применять только к этим телам, так как в этом случае состояние всех других тел Вселенной и тем самым также и их энтропия могли бы рассматриваться неизменными, не влияющими на ход процесса.

Второе свойство энтропии тела заключается в том, что ее значение не зависит ни от состояния движения тела, ни от тех сил, которые стремятся изменить это состояние движения, например ни от сил тяжести, ни от пондеромоторных сил электрического либо магнитного происхождения. Ибо всякий процесс, который ведет только к механическим изменениям, может быть полностью осуществлен в противоположном направлении, вследствие этого может быть не связанным с возрастанием энтропии и не должен влиять на ее величину. Впрочем, такой процесс, как и все обратимые процессы, является лишь идеальным крайним случаем уже потому, что процессы трения, которым всегда сопутствует возрастание энтропии, никогда не могут быть полностью исключены. В то же время энтропия тела полностью зависит от его внутреннего состояния: температуры, плотности, молекулярного состава, электрических зарядов и т. д.

До тех пор, пока мы ограничиваемся термическими и термодинамическими изменениями, энтропия полностью определяется известным дифференциальным выражением, впервые предложенным Клаузиусом. Например, если изменение заключается в том, что бесконечно малое количество тепла Q переходит от одного тела с температурой ϑ_1 к другому телу с температурой ϑ_2 , то при этом энтропия первого тела убывает на Q/ϑ_1 , а энтропия второго возрастает на Q/ϑ_2 , так что полное изменение энтропии равно

$$Q \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1} \right).$$

Если теперь $\vartheta_1 > \vartheta_2$, то эта величина положительная, и, значит, изменение может произойти; если $\vartheta_1 = \vartheta_2$, то изменение обратимо; но если $\vartheta_1 < \vartheta_2$, то оно, взятое само по себе, невозможно. Чтобы в этом случае передать тепло Q от первого тела второму, одновременно должен происходить служащий для компенсации другой процесс, ведущий к возрастанию энтропии, так, чтобы полное изменение энтропии было положительно или по крайней мере равно нулю. Очевидно, вышеприведенное выражение дает меру минимальной требуемой компенсации.

Но если включить в круг рассматриваемых явлений также и электрические процессы, то выражение для энтропии надо соответственно обобщить. К рассматриваемой до сих пор термодинамической энтропии добавляется электрическая энтропия, определяемая таким образом, что при всех происходящих в природе изменениях сумма полных термодинамических и электрических энтропий по величине возрастает. Приведем для этого случая простой пример.

Если слабый электрический ток, без заметного выделения джоулева тепла, некоторое время течет через спай двух металлов, находящийся при температуре ϑ , в таком направлении, что приводит к выделению на спае теплоты Пельтье Q , то при этом, вне зависимости от первопричины явления, термодинамическая энтропия металла в месте спая увеличивается на Q/ϑ . Но процесс обратим, поэтому полное изменение энтропии равно нулю, и отсюда следует, что одновременно электрическая энтропия уменьшается на Q/ϑ . Это может быть обусловлено только тем, что некоторое количество электричества переходит из одного металла в другой. Ибо, как следует из опыта, это единственное электрическое изменение, сопутствующее рассматриваемому термическому; ибо оно одно полностью определяет явление, так как явление не зависит от протекания тока в другом месте и в другое время.

Здесь можно ограничиться только указанием на один этот простой случай существования электрической энтропии; специальное выражение для нее мы введем в ходе дальнейшего нашего исследования.

§ 2. Вывод основного уравнения для случая соприкосновения двух проводников

В дальнейшем всюду будет речь идти о системе электрически связанных проводников, образующих простые или сложные взаимосвязанные соединения (разомкнутая, просто замкнутая или разветвленная гальваническая цепь), но всегда такие, в которых нет мест, где бы одновременно соприкасалось более двух проводников. Вся система находится в механическом равновесии при общей температуре ϑ и окружена изолятором (например, воздухом), находящимся при той же самой температуре. Заметим здесь заранее, что электрическое влияние изолятора нигде рассматриваться не будет, так как свойства граничащих с ним поверхностей проводника везде полагаются неизменными. Поэтому мы нигде, конечно, не будем интересоваться этими свойствами.

Итак, если с описанной системой само собой происходит какое-либо изменение термического, химического или электрического характера, то, в соответствии с нашим принципом, оно во всяком случае направлено так, чтобы полная энтропия (системы проводников и изолятора) увеличивалась. Отсюда сразу же получается закон, устанавливающий достаточное условие для равновесия системы в целом. А именно, если задано определенное состояние системы, обладающее тем свойством, что среди всех мыслимых изменений состояния не существует ни одного, которое привело бы к возрастанию полной энтропии, то в действительности не может произойти вовсе никакого изменения.

При этом, конечно, прежде всего должны быть учтены все бесконечно разнообразные изменения, возможные при заданных соотношениях; но при этом можно не рассматривать такие изменения, о которых уже заранее из каких-либо соображений известно, что они не осуществляются, и это всякий раз в высшей степени облегчает расчет.

Пожалуй, не будет излишним снова подчеркнуть, что этот закон утверждает только достаточное, а не необходимое условие равновесия, т. е. вполне может случиться, что в системе имеет место равновесие, хотя условие абсолютного максимума энтропии не выполнено. Значит, из фактического установления такого равновесия еще не вытекает никакого возражения против справедливости принципа энтропии. Явления пересыщения, переохлаждения, так же как и всякое нестойкое химическое соединение, дают примеры² этого случая; может быть, сюда же относятся некоторые кажущиеся отклонения от законов равновесных состояний слабых растворов, особенно твердых.

Для объяснения подобных явлений принципа энтропии недостаточно; все они имеют то общее, что представляют собой примеры некоторой задержки в наступлении абсолютного состояния равновесия, соответствующе-

² Ср. также удивительное поведение желтого фосфора: *E. Riecke. Z. phys. Chem.*, 1891, 7, 115; далее особенно работы: *Bakhus Rooseboom. Arch. néerl.*, 1891, 24, 233; *Beibl.*, 1891, 15, 299.

щего максимуму энтропии, приблизительно подобно тому, как в механике некоторые воздействия, например трение, могут препятствовать переходу в состояние стабильного равновесия и задерживать его. На такие явления в дальнейшем мы не будем обращать внимание, так как при электрохимическом равновесии они не играют никакой роли вследствие большой подвижности электричества и обусловленного этим быстрого восстановления электрического равновесия.

Итак, если обозначить через S полную энтропию нашей системы проводников, через S' — энтропию окружающих изоляторов, то достаточное условие равновесия будет выражено как

$$\delta S + \delta S' \leq 0$$

в предположении, что это соотношение справедливо для всякого произвольного бесконечно малого изменения, возможного при заданных соотношениях.

Энтропия S' окружающей среды может измениться только вследствие получения тепла от системы проводников или отдачи тепла ей, ибо электричество вообще от среды не отбирается, и сжатие или расширение, если даже оно имеет место, ничего не изменяет в величине энтропии, поскольку оно механически обратимо. Поэтому мы имеем

$$\delta S' = Q/\vartheta,$$

где Q обозначает количество тепла, переходящее при изменении состояния из системы проводников в изолятор.

Учтем далее, что следует рассматривать только такие изменения, которые удовлетворяют принципу сохранения энергии. Полная энергия системы проводников U может быть изменена лишь посредством внешних воздействий. Таковыми могут быть только передача тепла Q окружающей среде и, кроме того, производство внешней механической работы. Обозначив, таким образом, через A механическую работу, совершаемую при изменении состояния системой проводников против внешней силы, имеем

$$\delta U = -Q - A. \quad (1)$$

Очевидно, что с помощью этого уравнения при совершенно произвольно взятом изменении состояния проводников можно всегда так определить Q , что закон сохранения энергии будет выполнен, т. е. всегда можно отдать окружающей среде такое количество тепла, чтобы сама система проводников претерпела совершенно произвольное изменение состояния. В дальнейшем мы повсюду будем пользоваться этим утверждением. Следовательно, нет никакой необходимости обращать какое-либо внимание на принцип энергии при установлении изменения состояния системы проводников. Мы могли бы для каждого отдельного случая взять нужное значение Q из последнего уравнения. Если, например, мы рассматриваем прохождение электричества с электрода в электролит, то можно не об-

ращать никакого внимания на вызванное тепловым эффектом изменение температуры, так как возникающее тепло можно представить себе отданным окружающей среде.

Подставляя значение Q в вышеприведенное выражение для $\delta S'$, получим в качестве условия равновесия

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\theta} \leq 0,$$

куда теперь входят только такие величины, которые сами относятся к состоянию системы проводников.

Для многих случаев это условие приводится к еще более простому виду. Часто изменения, которые могли бы происходить в системе, таковы, что они могут совершаться в обоих направлениях, т. е. в системе, подвергшейся таким вариациям δ , заведомо возможны (совместимы с заданными условиями) также и противоположные вариации $-\delta$. В этом случае, очевидно, последнее условие выполняется только тогда, когда для всех возможных изменений

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\theta} = 0. \quad (2)$$

Ибо если бы в системе имелась вариация, которая выражение слева сделала бы < 0 , то достаточно было бы взять противоположную вариацию, чтобы получить выражение, не удовлетворяющее условию. Так как наши дальнейшие исследования всюду ограничены только такими изменениями δ , в которых знак может меняться на противоположный³, то везде мы использовали последнюю форму условия равновесия.

Разумеется, что выводы, которые получаются из этого уравнения, оказываются тем более далеко идущими, чем точнее мы знаем, с одной стороны, U и S как функции независимых переменных системы, а с другой стороны, одновременные вариации δ этих переменных, обусловленные каким-либо определенным изменением состояния. Хотя в обоих этих отношениях наши знания в настоящий момент еще очень ограничены, все же будет полезно уже теперь представить себе важнейшие следствия, которые получаются из развиваемой здесь теории, опирающейся на сравнительно широкую основу. Но можно быть уверенным, что по мере того, как наши знания по обоим названным пунктам будут возрастать, применение теории к условиям равновесия будет давать все более существенные результаты.

Прежде всего соберем воедино все то самое основное, что нам известно относительно энергии U и энтропии S . В состав каждой из этих величин входит не зависящая от электричества часть — «молекулярная» (термодинамически-химическая) энергия, соответственно энтропия, тождест-

³ Вследствие этого исключены, например, все такие состояния гальванической цепи, в которых противоположный ток не оказывает прямо противоположного действия.

венная с функцией, обычно называемой внутренней энергией, или энтропией. При отсутствии электрических воздействий играет роль одна эта часть; на самом деле, можно непосредственно убедиться, что в этом случае уравнение (2) дает известное условие термодинамически-химического равновесия⁴. Но в более общем случае добавляются еще другие члены, т. е. к молекулярной энергии добавляется прежде всего электростатическая энергия. Последняя хорошо известна, ее величину дает формула

$$\frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta \eta'}{r},$$

где суммирование берется по всем парным сочетаниям свободных электрических зарядов η и η' , находящихся на расстоянии r , причем каждая пара входит дважды. Значит, при изменившемся расположении электрических зарядов внутри покоящейся системы проводников, изменение электростатической энергии равно

$$\frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta' \delta \eta + \eta \delta \eta'}{r} = \sum \delta \eta \sum \frac{\eta'}{r} = \sum \phi \delta \eta, \quad (3)$$

где ϕ — потенциальная функция. В последнем выражении η и ϕ могут быть взяты как в электростатических, так и в электромагнитных единицах.

Наконец, общности ради, мы должны еще сохранить возможность для введения третьего вида энергии, основанного на прямом взаимодействии между весомыми молекулами и электричеством и прежде называемого мною «электромолекулярной» энергией. Об этой энергии мы не знаем ничего, кроме того, что она должна иметь вид

$$\sum u \eta, \quad (4)$$

где u зависит от молекулярных (химических, термических) свойств вещества, в котором находится частица электричества.

Подобно выражению для энергии, обобщается и выражение для энтропии, в котором учитывается ее электрическая часть с той лишь разницей, что вводимый новый член — электрическая энтропия — в соответствии со сказанным в § 1 не может зависеть от электростатического потенциала, так как электростатическая энергия превращается в механическую работу полностью обратимым образом, как это следует из рассмотрения любой подвижной системы электрически заряженных проводников. Значит, электрическая энтропия, так же как и электромолекулярная энергия, должна иметь такой вид:

$$\sum s \eta, \quad (5)$$

где s зависит только от молекулярных свойств весомай субстанции.

⁴ *M. Planck. Wied. Ann., 1887, 32, 469.*

Чтобы получить полные значения для энергии и энтропии, суммирование должно охватывать не только внутренние части проводников, но и их пограничные слои, принимаемые очень тонкими. Это обстоятельство представляет собой большую трудность для теории, так как о расположении весомых молекул и электричества в пограничных слоях с уверенностью ничего сказать нельзя. Все же во многих случаях оказывается возможным эту трудность устранить. А именно, так как изменение состояния, лежащее в основе уравнения (1), может быть выбрано совершенно произвольно (если только оно совместимо с заданными для системы условиями), то его часто, если даже не всегда, можно выбрать таким, чтобы при этом свойства пограничного слоя отдельных проводников остались совершенно неизменными. Вследствие этого относящиеся к граничному слою члены из уравнения выпадают. Вообще же исследуемые изменения мы всегда будем выбирать как можно более простыми, чтобы получить также по возможности простые результаты.

Очевидно, что для определенной системы проводников всегда получается ровно столько условий равновесия, сколько в уравнение (2) вводится различного вида изменений состояния. Поэтому можно говорить о таком же количестве различных видов равновесия: термическом, химическом, электрическом и т. д.⁵, ибо подстановка определенного изменения состояния дает всегда условие того, что не сможет осуществиться именно это изменение состояния.

Поскольку термические и химические изменения могут произойти сами собой независимо от электрических, то они дают условия термодинамически-химического равновесия, которые исследованы мною в последней статье. В дальнейшем мы займемся исключительно электрическим равновесием и, значит, всегда будем рассматривать такие изменения состояния, которые соответствуют изменению в расположении электрических зарядов в системе проводников. При этом температуру ϑ всегда мы можем и будем считать неизменной⁶, так что уравнение (2) проще записывается так:

$$\delta(U - \vartheta S) + A = 0. \quad (I)$$

В таком виде наша теория обнаруживает тесную связь с теорией Г. Гельмгольца⁷, так как функция $U - \vartheta S$ может быть названа полной свободной энергией системы проводников.

Самое простое изменение состояния, которое может быть вызвано изменением расположения электричества в нашей системе проводников, это такое, когда смещение электричества имеет место только внутри одного-единственного однородного проводника, тогда как в остальном на всех других проводниках системы, включая граничные слои, все остается

⁵ Под состоянием электрического равновесия я понимаю всякое состояние, в котором электричество покоится.

⁶ О том, что это предположение не исключает обмена теплом на границе двух проводников, уже говорилось выше.

⁷ *H. Helmholtz. Ber. Berl. Acad., 1882, 2/II; Ges. Abhandl., 1883, S. 977.*

неизменным. Всегда можно представить себе это изменение состояния следствием того, что в различных местах внутри соответствующего проводника появились количества электричества $\delta\eta$ (положительного или отрицательного). Так как система сохраняется изолированной, то при этом должно выполняться условие

$$\sum \delta\eta = 0.$$

Если теперь воспользоваться условием равновесия (1), то прежде всего оказывается, что все части, составляющие энергию системы U , так же как и ее энтропию S , остаются неизменными, кроме электростатической энергии, ибо электромолекулярная энергия и энтропия также не могут измениться, потому что электричество остается в том же самом однородном проводнике. А так как внешняя механическая работа $A = 0$ (как и вообще при большинстве последующих изменений состояния), то, согласно (1), изменение электростатической энергии (3)

$$\sum \varphi \delta\eta = 0,$$

или, в связи с последним условием,

$$\varphi = \text{const},$$

т. е. потенциальная функция во всем рассматриваемом проводнике есть величина постоянная.

Очевидно, что при тех же условиях то же самое заключение применимо к случаю, когда проводник, в котором происходит электрическое изменение, состоит из нескольких частей, разделенных какими-нибудь другими проводниками. Тогда суммирование $\sum$ распространяется по всем отдельным частям проводника, и мы получаем закон: если в системе однородных, находящихся в контакте друг с другом проводников возможен обмен электричеством между различными частями одного определенного проводника, при котором свойства расположенного между ними слоя остаются неизменными, так же как и внутреннее молекулярное состояние всех проводников (термические эффекты, согласно предыдущему, допускаются), то все части проводника обладают тем же самым потенциалом φ . Указанное условие выполняется только для металлических проводников, значит, только для них справедлив и выведенный закон, выражающий закон напряжений Вольты.

Конечно, отсюда можно заключить и обратное: в находящейся в электрическом равновесии системе проводников (например, разомкнутая цепь), в которой закон напряжений Вольты не выполняется, т. е. в которой два различных куска, состоящие из того же проводника, имеют различные потенциалы, всякий переход электричества из одного куска к другой должен всегда сопровождаться, помимо возможного теплового действия, также и изменением свойств граничных слоев или внутреннего молекулярного состояния проводника. Это изменение в отдельных слу

чаях может относиться или исключительно к граничным слоям, или же исключительно к внутреннему состоянию проводника. Первое осуществляется в случае поляризуемых электродов, поскольку между границами имеет место полностью обратимая поляризация: здесь изменяются только граничные слои, а не внутренняя часть проводника. Второе — в случае цепи [разных] концентраций, ибо при этом молекулярные изменения заключаются исключительно в том, что соль из одного раствора переходит в другой, отличающийся другой концентрацией, тогда как граничные слои остаются неизменными.

Прежде всего обратимся к металлическим проводящим телам.

§ 3. Контакт двух металлов

Пусть изменение состояния системы состоит в том, что (положительное) количество электричества δE переходит изнутри металла 1 через граничный слой вовнутрь соприкасающегося с ним металла 2; граничный слой можно принять неизменным. Правда, в действительности такое изменение состояния никогда не происходит, ибо количества электричества δE во втором металле и — δE в первом никогда не появляются внутри металла в виде свободного электричества, но уходят дальше (например, к изолированной поверхности металла или взаимно компенсируются другим путем). Но здесь речь идет не о том, есть ли в действительности изменение состояния, а только о том, совместимо ли оно с заданным условием; этому же условию не противоречит ни одно из допущений о рассматриваемом изменении состояния. Особое удобство при этом связано с тем, что полное изменение, а значит и исследование, относится только к внутренним частям обоих металлов. А так как молекулярные свойства обоих металлов остаются совершенно неизменными, то при вычислении изменений δU и δS надо учитывать только те части этих величин, которые зависят от распределения электрических зарядов. Очевидно, так как первый металл получил количество электричества — δE , а второй + δE , то, согласно (3), (4) и (5),

$$\delta U = (\varphi_2 - \varphi_1)\delta E + (u_2 - u_1)\delta E$$

и

$$\delta S = (s_2 - s_1)\delta E.$$

Следовательно, согласно уравнению (1),

$$(\varphi_2 - \varphi_1)\delta E + (u_2 - u_1)\delta E - \vartheta (s_2 - s_1)\delta E = 0,$$

или разность потенциалов обоих металлов можно записать как

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \vartheta (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) = (\vartheta s_1 - u_1) - (\vartheta s_2 - u_2).$$

Это уравнение также выражает закон напряжений Вольта, так как каждый из членов разности зависит только от одного металла.

Количество тепла (теплота Пельтье), выделяемого при прохождении электричества δE , получается из уравнения (1). Для его вычисления надо представить себе тот же идеальный процесс, который мы только что рассматривали, так как известно, что количество выделяемого тепла зависит только от количества электричества, прошедшего через поверхность контакта, а не от каких-либо свойств поверхности. Если обозначить количество теплоты, выделяемое при прохождении единицы электричества из первого металла во второй, через π , то, согласно (1),

$$\pi \delta E = Q = -\delta U = (\varphi_1 - \varphi_2) \delta E + (u_1 - u_2) \delta E, \quad (6)$$

$$\pi = (\varphi_1 + u_1) - (\varphi_2 + u_2).$$

Значит, теплота Пельтье связана с законом напряжений. Путем подстановки, далее, имеем

$$s_1 - s_2 = \pi/\vartheta,$$

т. е. теплота Пельтье пропорциональна разности электрических энтропий обоих металлов и, значит, изменению энтропии, имеющему место при переходе электричества из одного металла в другой.

Если теплота π может наблюдаться непосредственно, то для вычисления разности потенциалов металлов необходимо еще знать их электромолекулярные энергии u , значения которых не получаются так просто. Поэтому теория не дает определенного заключения об этой разности потенциалов; скорее в ней еще уживаются рядом друг с другом совершенно различные воззрения. Вопрос о разности потенциалов двух металлов, как мне кажется, еще и сегодня нельзя считать решенным, скорее наоборот: со всеми известными фактами согласуются самые крайние взгляды.

Согласно контактной теории Эдлунда, теплота Пельтье была бы непосредственно мерой разности потенциалов; значит, $\pi = \varphi_1 - \varphi_2$ и, согласно (6), $u_1 = u_2$, т. е. никакой разницы электромолекулярных энергий не было бы, ее вообще можно было бы отбросить. Тогда так называемая теплота Томсона, выделяемая внутри неравномерно нагретого проводника с током, могла бы быть сведена к электродвижущей силе⁸, которая могла бы возникнуть внутри неравномерно нагретого металла и которую приходится преодолевать току при его протекании по проводнику.

Согласно химической теории Фарадея, однако, разность потенциалов между двумя металлами была бы $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ значит; теплота Пельтье π , как это следует из (6), равнялась бы разности электромолекулярных энергий $u_1 - u_2$. В таком случае термоэлектрические силы располагались бы исключительно внутри неравномерно нагретого проводника.

⁸ Я пользуюсь общепринятыми выражениями «электродвижущая сила» (лучше напряжение) и «разность потенциалов» как синонимами в противоположность Пелла, которым «электродвижущую силу» между двумя металлами по существу заменяет теплотой (Ann. chimie et phys., 1890, 19, 556).

В дополнение к этим двум представлениям я некоторое время тому назад разработал третье, не менее простое, и показал плодотворность его⁹. Характерным для него является предположение, что внутри неравномерно нагретого металла не возникают никакие электродвижущие силы¹⁰. В таком случае определяются как разность потенциалов, так и электромолекулярная энергия. Все же было бы еще преждевременно окончательно решать в пользу какого-либо из этих предположений.

Заклучения, значительно более плодотворные, чем для металлов, получаются из нашей теории для слабых растворов, ибо здесь, с одной стороны, нам известны выражения для термодинамической энтропии и энергии, а с другой стороны, пользуясь законами Фарадея о том, что в электролитах электричество переносится только ионами, причем в определенных известных числовых соотношениях, можно указать молекулярные изменения, соответствующие определенным электрическим изменениям.

§ 4. Электролиты с неравномерной концентрацией

Пусть состояние электролита, образованного путем растворения различных веществ с неравномерной концентрацией, зависит только от одной линейной координаты x , так что концентрация каждого из растворенных веществ (солей, кислот или оснований) задана как функция от x . Выясним условия электрического равновесия.

Предварительно отметим следующее. Очевидно, что состояние, от которого мы отправляемся, не является состоянием абсолютного равновесия. Ибо пока концентрация каждого из растворенных веществ в отдельности не является независимой от x , до тех пор всегда будет иметь место диффузия. Следовательно, нельзя ожидать, что для всякого произвольно взятого изменения состояния полное изменение энтропии будет исчезающе мало; наоборот, мы знаем, что для изменения, способствующего росту диффузии, энтропия будет возрастать. А так как электрические соотношения во всяком случае зависят от распределения концентраций, то они также изменятся благодаря диффузии, так что, строго говоря, мы вообще не могли бы говорить об электрическом равновесии.

Между тем можно показать, что также и в этом случае можно было бы воспользоваться уравнением (1), если только учесть то обстоятельство, что для выравнивания концентраций посредством диффузии требуется во много раз больше времени, чем для восстановления электрического равновесия, для которого вполне достаточно только очень кратковременного

⁹ *M. Planck. Wied. Ann.*, 1889, 36, 624.

¹⁰ В. Томсон (*J. J. Thomson. Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie. Leipzig, 1890, S. 129*), исходя из наличия томсоновской теплоты, посредством обратных соотношений приходит к выводу, что электродвижущие силы должны возникать в каждом проводнике, температура которого не везде одинакова, но этот вывод не строг. Томсоновская теплота может быть также обусловлена зависимостью электромолекулярной энергии («удельной теплоты электричества») от температуры.

электрического тока. Поэтому возникшим вследствие диффузии изменением в расположении электрических зарядов можно пренебречь, и электрическое равновесие может быть полностью отделено от диффузионного равновесия. Если рассмотреть теперь бесконечно малое изменение состояния раствора, находящегося в электрическом равновесии, созданное гальваническим током, который пропустили через раствор, то полная энтропия не должна измениться. Ибо если бы она несколько возросла, то электричество само собой стало бы двигаться в некотором направлении (в другом случае — в противоположном направлении), и мы не имели бы никакого электрического равновесия. Отсюда следует, что для электрического равновесия в растворе с неравномерной концентрацией нашу формулу (I) применять можно, но только с тем условием, что мы при этом берем не произвольное изменение состояния, а такое, которое может быть достигнуто только благодаря протекающему через раствор току.

Итак, пусть положительное количество электричества δE протекает из одного места внутри раствора, которое мы обозначим цифрой 1, в другое место раствора 2, и вычислим последствия этого из уравнения (1). Согласно закону Фарадея, электричество δE может перемещаться только с ионами растворенных веществ; для упрощения примем, что в электропроводности участвуют все ионы всех растворенных веществ. Это предположение действительно только в очень слабых растворах, для которых справедлив закон независимого блуждания ионов и где почти все растворенные вещества одновременно диссоциированы на составляющие их ионы. Поэтому в дальнейшем ограничимся подобными очень слабыми растворами.

Так как здесь, в противоположность металлической проводимости, электричество связано с весомой материей, то электромолекулярные части энергии и энтропии не претерпевают никакого изменения, значит, их можно вовсе не учитывать, и под величинами U и S можно понимать просто только электростатическую и термодинамическую энергию и термодинамическую энтропию. Для изменения электростатической энергии мы должны снова, согласно (3), взять выражение $(\phi_2 - \phi_1)\delta E$; для двух других величин воспользуемся значениями, полученными мною в третьей работе как раз для слабых растворов¹¹. Таким образом, для какой-либо однородной части раствора энергия равна

$$Nu + N'u' + N''u'' + \dots$$

и энтропия —

$$N(s - \ln C) + N'(s' - \ln C') + N''(s'' - \ln C'') + \dots,$$

где N — число молекул растворителя, N' , N'' , ... — все бесконечно малые по сравнению с N молекулярные числа растворенных веществ (ионов), причем, однако, молекулярный вес вещества относится не к $H_2 = 2$, а к

¹¹ *M. Planck. Wied. Ann., 1887, 32, 486, 488.*

$N_2 = 242 \cdot 10^{-10}$, ибо тогда 1 молекула вещества, полностью находящегося в газовом состоянии, при температуре 1 в объеме 1 оказывает давление 1. Кроме того, величины C — численные концентрации, т. е.

$$C = \frac{N}{N + N' + N'' + \dots}, \quad C' = \frac{N'}{N + N' + N'' + \dots}, \quad C'' = \frac{N''}{N + N' + N'' + \dots}, \dots$$

Наконец, величины s и u зависят только от природы растворенных ионов и растворителя, а также от температуры и от давления, поэтому здесь они повсюду рассматриваются как постоянные.

При изменении концентрации в рассматриваемой части раствора учитывая значения $C, C', C'' \dots$, для изменений энергии и энтропии мы, следовательно, получим

$$u\delta N + u'\delta N' + u''\delta N'' + \dots$$

и

$$(s - \ln C)\delta N + (s' - \ln C')\delta N' + (s'' - \ln C'')\delta N'' + \dots$$

Применим эти выражения к нашему случаю. Если в некотором слое длиной dx находится $ndx, n'dx, n''dx, \dots$ молекул растворителя и растворенных веществ, то эти величины надо подставить вместо $N, N', N'', \dots$; при этом заметим, что молекулы растворителя не уносятся электрическим током, значит, $\delta N = 0$.

На обеих границах всего рассматриваемого раствора, т. е. в местах, обозначенных цифрами 1 и 2, происходят еще особые молекулярные изменения вследствие того, что в месте 1 количество свободного электричества δE исчезает, тогда как в 2 то же количество электричества появляется. В обоих местах это приводит к определенным изменениям δ молекулярных чисел $N', N'', \dots$, которые мы будем отличать с помощью соответствующих индексов 1 и 2.

Отсюда полная величина для $\delta(U - \vartheta S)$, или для $\delta U - \vartheta\delta S$, которую надо подставлять в (1), в нашем случае равна

$$\begin{aligned} 0 = (\varphi_2 - \varphi_1)\delta E + \int_{x_1}^{x_2} dx \{ (f' + \vartheta \ln C') \delta n' + (f'' + \vartheta \ln C'') \delta n'' + \dots \} + \\ + (f' + \vartheta \ln C'_1) \delta N'_1 + (f'' + \vartheta \ln C''_1) \delta N''_1 + \dots \\ \dots + (f' + \vartheta \ln C'_2) \delta N'_2 + (f'' + \vartheta \ln C''_2) \delta N''_2 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь принято $x_2 > x_1$, и для краткости введена постоянная $u - \vartheta s = f$ (свободная энергия).

Теперь остается еще установить изменения молекулярных чисел, возникшие вследствие прохождения положительного электричества δE через все поперечное сечение раствора от места 1 к месту 2. Так как в электропроводности принимают участие все ионы, то каждый ион, в зависимости от того, будет ли он катионом или анионом, переносит через любое поперечное сечение количество электричества $\pm a\varepsilon$, где ε обозна-

чает известный заряд одного одновалентного положительного иона и a — его валентное число. Тогда количество электричества, переносимое через поперечное сечение ионами определенного рода, определяется произведением $a\varepsilon$ на локальную концентрацию этих ионов и на их скорость. Последняя, в свою очередь, задается посредством «подвижности» ионов, впервые установленной Ф. Кольраушем для ряда различных ионов, умножаемой на напряженность электрического поля. Итак, если обозначить константы подвижностей ионов различного рода, независимо от того, заряжены они положительно либо отрицательно, через v' , v'' , ..., то переносимые ионами разного рода через поперечное сечение количества электричества будут относиться между собой как

$$a' C' v' : a'' C'' v'' : \dots$$

Так как в нашем случае все проходящее через поперечное сечение количество электричества равно δE , то количество электричества, переносимое ионами первого рода, равно

$$\frac{a' C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \delta E.$$

Отсюда после деления стоящего выше выражения на $a'\varepsilon$ получается число ионов первого рода, проходящих через поперечное сечение ¹²:

$$\frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \cdot \frac{\delta E}{\varepsilon}.$$

Значит, изменение числа этих ионов $n' dx$ внутри слоя dx раствора равно

$$\delta n' dx = \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \right) dx,$$

где надо брать верхний или нижний знак в зависимости от того, заряжены ли n' ионов положительно или отрицательно, так как в обоих случаях ионы движутся в противоположных направлениях.

Эти значения для $\delta n'$, $\delta n''$, ... надо подставить в приведенное выше уравнение; далее, для обоих граничных мест 1 и 2 подставить значения

$$\delta N'_1 = \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} \cdot \frac{C'_1 v'}{a' C'_1 v' + a'' C''_1 v'' + \dots}, \quad \delta N''_1 = \dots$$

и

$$\delta N'_2 = \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} \cdot \frac{C'_2 v'}{a' C'_2 v' + a'' C''_2 v'' + \dots}, \quad \delta N''_2 = \dots,$$

ибо в зависимости от того, заряжены ли ионы данного рода положительно или отрицательно, их концентрация в месте 2 вследствие переноса будет

¹² Об экспериментальном подтверждении такого способа расчета см. уже: *W. Hittorf. Pogg. Ann.*, 1858, 103, 48.

увеличиваться или уменьшаться; в месте 1 — наоборот. В результате получаем

$$\begin{aligned} (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E + \frac{\delta E}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \left\{ \mp (f' + \vartheta \ln C') \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C'v'}{a'C'v' + a''C''v'' + \dots} \right) \mp \dots \right\} \mp \\ \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \ln C'_1) \frac{C'_1v'}{a'C'_1v' + a''C''_1v''} \mp \dots \\ \dots \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \ln C'_2) \frac{C'_2v'}{a'C'_2v' + a''C''_2v''} \pm \dots = 0; \end{aligned} \quad (8)$$

после преобразования интеграла посредством интегрирования по частям

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a'C'v' + a''C''v'' + \dots},$$

или, если продифференцировать по x_2 и отбросить индекс 2,

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a'C'v' + a''C''v'' + \dots}. \quad (9)$$

Если сравнить это выражение с тем, которое я вывел ¹³ вслед за выражением, установленным Нернстом ¹⁴ в теории электрических явлений в слабых растворах, основанной на действии осмотического давления, то найдем полное совпадение (если не говорить о некоторой формальной разнице). Названная формула имеет вид

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V}, \quad (10)$$

где φ , x и ε имеют тот же смысл, что и здесь. R — осмотическое давление иона в объеме 1 — пропорционально температуре ϑ и, кроме того, независимой от природы иона постоянной, которая в принятой здесь для молекулярного веса системе мер равна 1. Функции U и V определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} U &= u'p' + u''p'' + \dots, \\ V &= v'q' + v''q'' + \dots, \end{aligned}$$

где u — подвижность, p — осмотическое давление положительного иона, v и q — соответствующие величины для отрицательного иона. Вместо осмотических давлений в выведенной здесь формуле (9) стоят числа концентраций C , им пропорциональные. Наконец, полученная здесь фор-

¹³ M. Planck. Wied. Ann., 1890, 39, 178.

¹⁴ Nernst. Z. phys. Chem., 1889, 4, 129.

мула несколько более обща, поскольку она учитывает также и многовалентные ионы.

В частном случае, когда имеется только один-единственный электролит, состоящий из a' валентных катионов и a'' валентных анионов, вследствие электрических зарядов ионов повсюду весьма приближенно справедливо выражение

$$a' C' = a'' C'',$$

и после интегрирования уравнения (9) получаем

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{v'}{a'} - \frac{v''}{a''}}{v' + v''} \ln \frac{C_2'}{C_1'}.$$

Это выражение одновременно дает разность потенциалов между двумя однородными растворами электролитов с концентрациями C_1' и C_2' .

Совпадение выведенной здесь формулы с той, которая получалась в результате учета осмотического давления, есть естественный результат того, что само осмотическое давление есть следствие принципа возрастания энтропии¹⁵. Но введение осмотического давления дает еще нечто большее, чем использованные здесь общие формулы, ибо оно позволяет рассматривать явления переноса внутри раствора с неравномерными концентрациями, от описания которых мы здесь должны были отказаться, так как принцип энтропии совершенно ничего не говорит о протекании изменения состояния во времени. По этой причине также и разность потенциалов между двумя однородными растворами различных электролитов нельзя вывести из принципа энтропии. Ибо введенное нами выше предположение, что при расчете электрического равновесия можно не обращать внимания на явление диффузии, становится непригодным при наличии слоя с очень большим падением концентрации, как это должно быть при соприкосновении двух различных растворов. Действительно, при вычислении разности потенциалов в этом случае надо исходить не из уравнения (10), а привлекать более общие уравнения переноса, из которых только и получается стационарное состояние разделительного слоя между двумя растворами.

§ 5. Обратимые электроды

Если, наконец, рассмотреть разность потенциалов по обе стороны граничной поверхности между металлическим проводником и электролитом, то здесь основной трудностью в применении нашей теории является вопрос о том, какие же химические и электрические изменения (термические, как известно, в нашей формуле исключены) происходят на такой граничной поверхности при прохождении через нее электричества.

¹⁵ *M. Planck. Wied. Ann., 1890, 40, 561.*

Прежде всего охарактеризуем в общем виде явления, представляющиеся в этом отношении существенными.

Если при контакте между полюсами какой-либо гальванической цепи, состоящей из однородных проводников, в ней возникает замкнутый ток, и если затем предоставить систему самой себе, поддерживая постоянной только температуру, то в общем случае мы найдем, что сила тока изменится, обычно уменьшится, чтобы через некоторое более или менее короткое время принять стационарное значение. Что касается этого стационарного состояния, то, очевидно, можно различать следующие крайние случаи: 1) когда сила тока спадет до нуля (полная поляризация); 2) когда ток сохранит свое первоначальное значение совершенно неизменным (неполяризуемые электроды).

Причина изменчивости силы тока может заключаться только в изменении свойств граничной поверхности электролита (прямо или косвенно вызванном самим током), так как внутри каждого однородного проводника, а также и на поверхности соприкосновения двух металлов вследствие прохождения тока ничего не изменится. Эти изменения во всяком случае наступают прежде всего благодаря возникновению, соответственно исчезновению, ионов, происходящему, согласно закону Фарадея, в определенном предсказуемом количестве, что затем, в свою очередь, может повлечь за собой вторичные последствия и привести в общем случае к изменению как сопротивления, так и электродвижущей силы в цепи.

Если цепь разомкнуть, то во многих случаях — и именно на них мы останавливаем наше внимание — все вызванные током изменения электродов через некоторое время полностью исчезнут, так что последние снова приобретут свои первоначальные свойства. Это может произойти только благодаря локальным физическим или химическим процессам, протекающим независимо от электрического тока. Поэтому вообще и в том случае, когда ток протекает, следовало бы принять, что помимо процессов, обусловленных непосредственно током и создающих известные изменения на поверхностях электродов, всегда одновременно с ними и независимо от них действуют также и такие процессы, которые противоборствуют этим изменениям и могут их частично уменьшить. Различие в этих обоих видах процессов играет главную роль для дальнейшего.

Итак, вышеописанное стационарное состояние тока можно рассматривать как итоговый результат взаимодействия двух противоположных друг другу процессов, так что вызываемое при этом током изменение всегда в точности снова компенсируется происходящим одновременно и независимо от тока процессом локального характера. Тогда оба названных выше крайних случая можно наглядно пояснить так, что в первом случае — случае полной поляризации — намного перевешивают первые процессы, а во втором случае — случае неполяризуемых электродов — последние. Ибо в первом случае один только ток определяет состояние электродов, а во втором — ток на них не оказывает совсем никакого влияния.

Но оба крайних случая являются идеальными. Ибо, с одной стороны, у поляризуемых электродов (например, Hg в водном растворе H_2SO_4), как известно, всегда остаются еще совсем слабые остаточные токи, которые служат тому, чтобы снова устранять все же заметные еще локальные процессы (диффузию, химические процессы ¹⁶). А с другой стороны, у неполяризуемых электродов локальные процессы (а именно, диффузию) никогда нельзя считать столь сильными, чтобы свойства поверхности электрода оставались абсолютно неизменными. Если, например, взять Zn в $ZnSO_4$, то вследствие прохождения тока электроды всегда вначале изменяются: если Zn анод, то вследствие приближения ионов SO_4 к Zn раствор у электрода вначале становится более концентрированным, в противоположном случае он становится более разбавленным, и прежде чем благодаря диффузии из раствора изменение концентрации выровняется, т. е. сможет распределиться по большей длине, вначале, вообще говоря, должна иметь место разница концентраций.

Несмотря на это, во многих цепях достигается такое приближение к обоим названным крайним случаям, что к ним несомненно можно применить нашу идеализацию. Именно эти крайние случаи представляются особенно подходящими для теоретического исследования, так как соответствующие им условия учесть легче, чем в общем случае. В обоих этих случаях протекающие процессы полностью обратимы, ибо неполяризуемый электрод вообще не изменяется, а полностью поляризуемый электрод, после того как он поляризован, может быть снова возвращен в свое первоначальное состояние, если пропустить через него ток в направлении, противоположном поляризующему току, так называемый ток деполяризации, т. е. если осуществить обратный процесс ¹⁷. Хотя на самом деле от поляризуемого электрода никогда не удастся получить обратно точно то же самое количество электричества, которое привело к его поляризации, все же при некоторых предположениях этой разницей можно пренебречь. Более подробно об этом см. ниже, в § 7.

§ 6. Неполяризуемые электроды

Если ток, протекающий через электрод в каком-либо направлении, не изменяет его состояния, то не меняется также разность потенциалов, и такой электрод является неполяризуемым. В последующем мы рассмотрим такой неполяризуемый электрод, находящийся в электрическом равновесии. Этот случай может быть осуществлен двояким способом в зависимости от того, является ли электрод обратимым по отношению к катионам ($Zn | ZnSO_4$) или по отношению к анионам ($Hg | Hg_2Cl_2 | ZnCl_2$) ¹⁸. Для оп-

¹⁶ К ним относится также электролитическая конвекция (*H. v. Helmholtz. Pogg. Ann.*, 1873, 150, 489; *Wiss. Abh.*, 1881, 828).

¹⁷ Таким образом, у меня понятие обратимого электрода несколько шире, чем у Нернста, который применяет это понятие только к неполяризуемому электроду (*Nernst. Z. phys. Chem.*, 1889, 4, 147).

¹⁸ *W. Nernst. Z. phys. Chem.*, 4, 148.

ределенности рассмотрим металл, погруженный в раствор соли того же металла с равномерной концентрацией и образующий звено разомкнутой цепи. Раствор будем считать очень разбавленным, чтобы иметь возможность и здесь применить полученные выше уравнения. Тогда для всякого изменения системы, совместимого с заданными условиями, справедливо уравнение (I).

В качестве изменения выберем прежде всего такое, которое наступает, когда количество электричества δE переходит с места 1 внутри металла в место 2 внутри раствора. Согласно закону Фарадея, с этим необходимо связано растворение определенного количества металла, переходящего затем в раствор в виде положительно заряженных ионов. Отрицательные ионы остаются в растворе, но все они несколько приближаются к электроду, так что раствор вблизи электрода, в данном случае анода, во всяком случае становится несколько более концентрированным. Следовательно, в результате этого возникает некоторое изменение молекулярного (а также и электрического) состояния электрода, и это изменение должно быть учтено в уравнении (7). Его нельзя указать, не рассматривая более подробно соотношения, имеющие место непосредственно на поверхности электрода.

Однако, так как электрод неполяризуемый, мы могли бы нашу задачу облегчить, добавив к описанному процессу другой процесс, а именно такой, чтобы изменение, поскольку оно касается свойств у поверхности электрода, благодаря диффузии снова полностью исчезло, так, чтобы раствор у этой поверхности снова имел прежнюю концентрацию. Этот второй процесс ничего не изменит в полной величине энтропии, так как он означает только восстановление диффузионного равновесия, нарушенного лишь бесконечно мало, подобно тому, как переход бесконечно малого количества тепла от одной температуры к другой, бесконечно мало от нее отличающейся, приводит к изменению энтропии, которое само бесконечно мало по сравнению с величиной переданного тепла.

Значит, уравнение (I) надо применить к такому изменению состояния, которое возникает, когда электричество δE в месте 1 внутри металла исчезает, но зато в месте 2 внутри раствора появляется, и при этом у электрода и вообще во всех промежуточных местах не происходит каких-либо изменений. Другими словами, соответствующее электрическому заряду δE число ионов металла вместе с их зарядом перемещается из металла в раствор, тогда как все остальное, в частности и отрицательные ионы, остается неизменным.

Вследствие этого процесса изменяется как термодинамическая и электростатическая, так и электромолекулярная части энергии, а также и энтропия; ибо если даже электричество δE остается тесно связанным с весовым веществом, то состояние последнего, вообще говоря, следует считать различным в зависимости от того, образует ли оно составную часть твердого металла или же растворено в виде ионов. Если сохранить наши прежние обозначения, то число переходящих (в раствор) ионов равно $\delta E/ae$, и

отсюда мы получим, совершенно таким же способом, как и уравнение (7), в качестве условия для электрического равновесия следующее уравнение:

$$(\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{aE} f_1 + \frac{\delta E}{aE} (f + \vartheta \ln C_2) = 0. \quad (11)$$

Это уравнение много проще прежнего, потому что изменение происходит только с одним веществом и только в крайних местах 1 и 2. Однако функции f здесь несколько более сложны, потому что они содержат кроме термодинамической еще также и электромолекулярную части свободной энергии; но существенно, что они зависят только от природы металла и растворителя, а также и от температуры, но не зависят от концентрации C_2 ионов металла в растворе и от природы аниона. Если с целью упрощения положить

$$f_1 - f_2 = \vartheta \ln C_1,$$

где C_1 также обладает названными для величины f свойствами, то

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{aE} \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

В зависимости от соотношения $C_2 \geq C_1$ более высоким потенциалом будет обладать или металл, или раствор. В достаточно слабом растворе металл всегда должен заряжаться отрицательно.

Содержание последнего уравнения полностью совпадает с содержанием формулы, полученной Нернстом для разности потенциалов неполяризуемого электрода, ибо вместо появившегося здесь отношения концентрации C_2 ионов металла в растворе к постоянной C_1 , зависящей только от природы металла и растворителя, там имеется отношение осмотического давления ионов металла в растворе, пропорциональное их концентрации, к постоянной, названной Нернстом «напряжением растворения» металла. Чтобы показать удовлетворительное совпадение со всеми проведенными до настоящего времени опытами, а также с основанной Г. Гельмгольцем теорией концентрационных цепей, мне необходимо только сослаться на основополагающие исследования Нернста¹⁹.

Приведенная формула полностью сохраняет свое значение, если в жидкости растворены еще какие-либо другие вещества, но только в том случае, когда остается справедливым предположение, что состояние поверхности электрода не изменяется при прохождении через нее электрического тока. Это условие выполняется тем меньше, чем больше посторонних веществ введено в раствор соли, так как такие вещества легко выделяются на электродах и модифицируют их²⁰.

¹⁹ W. Nernst. Z. phys. Chem., 1889, 4, 129.

²⁰ Ср.: G. Wiedemann. Galvanismus, 1883, 2, 593.

§ 7. Полностью поляризуемые электроды

Если состояние электрода и тем самым также возникающая на нем разность потенциалов $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ (где 1 обозначает металл, 2 — раствор) зависят только от одной переменной, а именно от количества E прошедшего через него электричества (положительного, если положительное электричество перешло из металла в раствор), то мы называем электрод полностью ²¹ поляризуемым. В этом случае всякий проходящий через электрод ток обуславливает изменение его состояния, но также и обратно, всякое изменение состояния электрода влияет на ток, протекающий через него. Значит, исключаются все изменения состояния, от тока не зависящие, такие, как диффузия, химическое действие, поскольку они сами не определены количеством прошедшего электричества E .

Это условие полной поляризуемости в действительности никогда точно не выполняется, на что указывает уже то обстоятельство, что всякий поляризуемый электрод, если после произвольной предшествующей обработки его хранить изолированно, изменяет свое состояние и, через больший или меньший промежуток времени, принимает определенную разность потенциалов, так называемую «естественную» разность потенциалов ²². Ибо по смыслу нашего определения полностью поляризуемый электрод однажды возникшую разность потенциалов вообще не должен был изменять в изолированном состоянии, потому что через него не может проходить требующийся для этого ток. Значит, здесь во всяком случае проявляются локальные, от тока не зависящие влияния физической или химической природы. Чтобы вопреки таким влияниям поддерживать разность потенциалов электрода, отличающуюся от естественной, всегда необходим исчезающий ток, при определенных обстоятельствах, конечно, очень слабый, который протекает только тогда, когда цепь замкнута и включена электродвижущая сила. Этими слабыми остаточными токами можно будет в дальнейшем пренебречь; однако, чтобы в некоторой мере приблизиться к действительным соотношениям, если только мы хотим рассматривать поведение электрода на протяжении длительного промежутка времени, необходимо всегда считать электрод включенным в замкнутую цепь, ибо только тогда можно исключить локальные воздействия. Но также и в этом случае приближение полной поляризуемости справедливо всегда лишь до некоторого, часто малого предела величины E , так как при сколь угодно возрастающем количестве прошедшего через электрод электричества, т. е. при длительном токе, состояние электрода в конце концов всегда становится независимым от E . Поэтому мы рассматриваем

²¹ В советской литературе принято также обозначение «совершенно поляризуемый». (Прим. А. Н. Фрумкина.)

²² Это видно на капиллярном электрометре: если, после предшествовавшего включения какой-либо электродвижущей силы, разомкнуть внешнюю часть цепи между полюсами электрометра, то ртутный мениск медленно смещается к положению нуля, соответственно постепенному восстановлению естественной разности потенциалов.

исключительно процессы в пределах границы полной поляризуемости, которую можно охарактеризовать условием, что протекшее при токе поляризации через электрод количество электричества E полностью возвращается обратно так называемым током деполяризации.

Единственную переменную состояния — прошедшее через электрод количество электричества E — обозначим как «заряд» электрода, вовсе не имея этим в виду какое-либо подобие между электродом и электростатическим конденсатором. В частности, при этом не предполагается никакой взаимосвязи между E и количеством свободного электричества, находящегося по обеим сторонам поверхности электрода и обусловленного разностью потенциалов.

Нулевая точка отсчета для E может быть выбрана совершенно произвольно, но наиболее подходящими для нее представляются два естественных состояния: одно — это уже описанное выше состояние естественной разности потенциалов, которое всегда может быть восстановлено, а второе — такое состояние электрода, в котором разность потенциалов $\varphi = 0$. Если даже последнее состояние не может быть установлено с такою же уверенностью, как предыдущее, то все же оно полностью определено, и мы предпочитаем, исходя исключительно из некоторых соображений, которые выявятся позже, за начальную точку для E предложить это состояние, т. е. мы хотим установить, что значению $E = 0$ соответствует разность потенциалов на электроде $\varphi = 0$. В остальном о зависимости разности потенциалов φ от количества заряда E заранее можно сказать лишь одно то, что в каждом стабильном состоянии равновесия φ растет одновременно с E . Ибо если небольшое положительное количество электричества переходит из металла 1 в жидкость 2, вследствие чего E растет, то $\varphi_1 - \varphi_2$ не должна убывать, потому что иначе потекло бы еще большее количество электричества и тем самым условие стабильного равновесия было бы нарушено. Кроме того, для малых значений E φ будет пропорционально E .

Но продолжим наши рассуждения далее. До сих пор мы молчаливо предполагали, что величина поверхности электрода принимается постоянной. Но исследование станет более общим и будет представлять больший интерес в отношении капиллярного электрометра Липпмана, если считать величину поверхности переменной. Тем самым вводится еще одна, вторая [независимая], переменная системы — величина поверхности электрода σ . Целесообразно ввести одновременно еще одно изменение. А именно, простое рассуждение показывает, в согласии с опытом, что свойства поляризуемой поверхности электрода, независимо от ее величины, определяются не столько всем количеством электричества, прошедшего через нее (полным зарядом E), сколько, скорее, зарядом, отнесенным к единице поверхности (поверхностной плотностью заряда), который мы в дальнейшем будем обозначать через e . В состоянии равновесия свойства поверхности электродов во всех ее точках одинаковы, а поэтому плотность заряда определяется уравнением

$$\sigma e = E. \quad (12)$$

Тогда разность потенциалов φ есть определенная функция от e , и для $e = 0$ также и $\varphi = 0$.

Итак, если одно и то же количество электричества δE протекает последовательно через два поляризуемых электрода с различными поверхностями, то соответствующие изменения плотности δe относятся между собой обратно пропорционально величинам поверхностей. Поэтому, устанавливая надлежащим образом величины поверхностей, можно сделать отношение соответствующих изменений $\delta\varphi$ разностей потенциалов меньшей любой наперед заданной величины. Как известно, это обстоятельство используется в капиллярном электрометре Липпмана, где верхняя поверхность ртути берется столь малой по сравнению с нижней, что плотность заряда на последней по существу может считаться постоянной. А поэтому также и возникающую разность потенциалов²³ всегда можно полагать равной естественной разности потенциалов, существующей между ртутью и кислотой.

Выясним, далее, как изменяется состояние электрода, если его поверхность σ увеличивается механическим путем. Прежде всего предположим, что при осуществлении такого процесса никакой ток через электрод не протекает, для чего последний сохраняют изолированным. Такое изменение состояния Липпман называет «адиабатическим». Это именно тот случай, который осуществляется в капиллярном электрометре, если либо увеличивать верхнюю поверхность ртути путем уменьшения давления, действующего на ртутный мениск, либо изменять ее путем выливания ртути по капелькам из капиллярной трубки, в то время как электрическая цепь разомкнута. Тогда с начала опыта на обоих ртутных электродах существует естественная разность потенциалов, и, значит, они имеют один и тот же потенциал.

Но поставим вопрос, как будут вести себя при увеличении поверхности электрода свежееобразованные части поверхности в первые мгновения после своего образования? Решить этот вопрос можно только опытным путем; заранее можно лишь предполагать различные возможности, две из которых все же отличаются большей вероятностью по сравнению со всеми прочими: первая, что свежееобразованные части поверхности в первые мгновения не имеют вовсе никакой разности потенциалов, другая, что они сразу же имеют естественную разность потенциалов. Ибо помимо обоих этих значений разности потенциалов не известно никакой другой, которая была бы чем-либо примечательна по своей природе, а здесь речь идет во всяком случае именно о такой величине.

Если бы было верно последнее допущение, то в рассматриваемом нами случае вновь образованные части поверхности электрода тотчас же обладали бы тем же самым свойством, которое было присуще уже имевшейся поверхности. Следовательно, тогда увеличение поверхности не могло бы

²³ Это место в мемуаре Планка неясно. По-видимому, речь идет о разности потенциалов, соответствующей случаю, когда на верхней поверхности достигается значение $e = 0$. (Прим. А. Н. Фрумкина.)

сопровождаться никаким изменением разности потенциалов, и между верхним увеличивающимся, соответственно стекающим по каплям ртутным электродом и нижним неизменным электродом не должно возникать никакой разности потенциалов, именно так, как это в действительности имеет место в случае неполяризуемых электродов.

Но если правильно первое допущение, то такая разность потенциалов должна иметь место, так как вновь возникшие части поверхности, на которых в первые мгновения разность потенциалов [по отношению к раствору] равна нулю, во всяком случае изменят свойство верхнего электрода. Этот вывод, действительно, уже подтвержден экспериментально Г. Липпманом. Далее, различие потенциалов обоих ртутных электродов при длительном достаточно быстром капании оказывается не зависящим от скорости капания, если только увеличение поверхности происходит столь быстро, что вся разность потенциалов [относительно раствора] на капающем электроде может быть принята равной нулю. Это также доказано опытами Квинке²⁴, Кенига²⁵, Оствальда²⁶ и, наконец, Пашена²⁷ с помощью его «струйчатых электродов» для многих поляризуемых электродов в столь достаточной степени, что вообще можно считать полностью доказанным следующее положение: при увеличении поверхности изолированного полностью поляризуемого электрода вновь образуемые части поверхности не имеют вовсе никакой разности потенциалов; следовательно, плотность заряда равна нулю.

Конечно, при однократном увеличении поверхности измененное состояние сохраняется всегда только в течение короткого промежутка времени, так как новые части поверхности, несмотря на изоляцию, вследствие локальных молекулярных воздействий вскоре снова заряжаются до естественной разности потенциалов, а полностью поляризуемые в строгом смысле слова электроды не должны были бы так себя вести. Между тем это обстоятельство мы учли выше и для устранения локальных влияний принимали, что электроды, если мы хотим наблюдать за их поведением длительное время, всегда должны быть замкнуты проводом. Тогда условия полной поляризуемости на самом деле будут достаточно хорошо выполняться, т. е. мы должны принять, что если оба полюса капиллярного электрометра металлически связаны, то зарядение медленно²⁸ увеличиваемой поверхности до естественной разности потенциалов происходит вовсе не благодаря локальным воздействиям, а исключительно благодаря гальваническому току, возникшему в замкнутой цепи.

Электроды, на которых при увеличении поверхности не возникает никакого изменения разности потенциалов, надо вовсе исключить из рассмотрения. Сюда относится, например, случай, когда ртуть капает в рас-

²⁴ *Quincke*. Pogg. Ann., 1874, 153, 161.

²⁵ *A. König*. Wied. Ann., 1882, 16, 35.

²⁶ *W. Ostwald*. Z. phys. Chem., 1887, 1, 583.

²⁷ *F. Paschen*. Wied. Ann., 1890, 41, 42.

²⁸ Так как здесь речь идет только о состояниях равновесия.

твор нитрата ртути, потому что здесь заряд благодаря локальным процессам возникает мгновенно — явление, на основании которого, как известно, Пелла (Pellat) пришел к ничем не обоснованному выводу о том, что металлы не обладают никакой разностью потенциалов относительно растворов своих солей ²⁹.

Если увеличение поверхности электрода происходит не «адиабатически», а при какой-либо постоянной разности потенциалов φ электрода, что легко достигается в капиллярном электрометре путем включения постоянной электродвижущей силы, то, согласно установленному положению, для восстановления электрического равновесия потребуется ток заряжения, которого хватит как раз на то, чтобы новые части поверхности перевести от разности потенциалов 0 к разности потенциалов φ . Только в частном случае, когда $\varphi = 0$, при увеличении поверхности электрода никакого тока заряжения не возникает. Аналогичные положения должны иметь место и при уменьшении поверхности.

На основе полученных результатов мы могли бы теперь вообще указать, сколь велик должен быть заряд E , который надо сообщить полностью поляризуемому электроду, чтобы перевести его из первоначального состояния, которое можно охарактеризовать посредством $\varphi = 0$ и $\sigma = 1$, в какое либо состояние (φ, σ) . Простое рассмотрение показывает, что этот заряд не зависит от способа изменения состояния («сохранение электричества» по Липшману) и всегда определяется таким образом:

$$E = \sigma e, \quad (13)$$

где e представляет собой плотность заряда, соответствующую функции потенциала φ . Мы могли бы, например, сначала изменить поверхность от величины $\sigma = 1$ до некоторой величины σ при постоянной $\varphi = 0$ (заряд равен нулю), а затем, при постоянной величине поверхности σ , изменить разность потенциалов (заряд станет равным σe). Или мы также могли бы сначала при постоянной величине $\sigma = 1$ изменить разность потенциалов от 0 до φ (заряд изменить на e), а затем, при постоянной φ , изменить поверхность (заряд изменится на $(\sigma - 1)e$).

Полученное уравнение (13) то же самое, что и уравнение (12), установленное выше для частного случая постоянной поверхности. (Если бы мы не выбрали состояние $\varphi = 0$ в качестве нуля отсчета заряда E , то вместо (13) мы получили бы здесь несколько более сложное уравнение, если только мы не захотели бы отказаться от условия, что φ зависит лишь от e . Этим обстоятельством обоснована целесообразность нашего выбора начальной точки отсчета для E .)

Теперь применим общее условие равновесия 1 к изменению, которое произойдет в нашей системе, если положительное количество электричества δE перейдет от точки 1 изнутри металла к точке 2 внутри однородного раствора и одновременно поверхность электрода будет увеличена механи-

²⁹ Ср., например: *B. Braun. Wied. Ann.*, 1890, '41, 449.

ческой силой на $d\sigma$. Подлежащие вычислению изменения относятся в этом случае исключительно к точкам 1 и 2 внутри проводника и раствора и к поверхности электрода.

Для первых мы могли бы использовать непосредственно результаты прежних вычислений. Если в месте 1 внутри металла исчезает количество электричества δE , то надо принять, что одновременно соответствующее количество ионов металла уносится с этого места и осаждается на границе металла, ибо разница между этим допущением и тем, согласно которому электричество в металле переносится не ионами, очевидно, только формальная. Значит, в уравнении (1) в качестве члена, относящегося к месту (1), надо подставить выражение

$$- \varphi_1 \delta E - \frac{\delta E}{a\varepsilon} f_1,$$

в котором все обозначения имеют тот же самый смысл, что и соответствующие обозначения в уравнении (11).

Далее, соответствующее выражение для точки 2 внутри раствора имеет вид

$$\varphi_2 \delta E \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \ln C'_2) \frac{C'_2 v'}{a' C'_2 v' + a'' C''_2 v'' + \dots} \pm \dots,$$

где все обозначения имеют тот же самый смысл, что и соответствующие обозначения в уравнении (8). При этом количество и природа растворенных веществ ничем не ограничены, если только все они полностью диссоциированы на свои ионы.

Но что касается изменения свободной энергии ($U - \vartheta S$) в граничном слое между обоими проводниками, обозначим ее кратко через F , то о нем известно прежде всего лишь то, что оно состоит из трех частей: электростатической, молекулярной (термодинамически-химической) и электромолекулярной частей в соответствии с тремя относящимися сюда видами энергии. Свободная энергия электростатического происхождения выражается непосредственно через энергию (потенциал) всех находящихся в граничном слое свободных электрических зарядов, величина ее зависит от количества, а также и от расположения этих электрических зарядов. Искомое изменение дается выражением $\sum \varphi \delta \eta$, где η — свободный электрический заряд в каком-либо элементе пространства граничного слоя. Но ни о его величине, ни об изменении η нельзя сказать ничего более определенного. То, что свободные электрические заряды расположены на двух геометрических поверхностях, находящихся на постоянном расстоянии друг от друга, является предположением, очень удобным для приближенного рассмотрения, но весьма маловероятным при более точном расчете. Все же, по крайней мере, можно утверждать, что электростатическая энергия граничного слоя должна быть пропорциональна величине поверхности, так как тол-

щина слоя очень мала и его свойства всюду одинаковы. Это же во всяком случае справедливо и для обеих других частей свободной энергии граничного слоя, молекулярной и электромолекулярной, так что мы всегда могли бы написать

$$F = \sigma f, \quad (14)$$

где f — полное значение свободной энергии единицы поверхности — зависит только от плотности заряда e , которой определяются все свойства граничного слоя.

В соответствии со всем этим условие (11) электрического равновесия здесь дает

$$(\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{a\varepsilon} f_1 \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \ln C_2') \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots \\ \dots + \delta F + A = 0. \quad (15)$$

Внешняя работа, совершаемая при увеличении поверхности на $d\sigma$ (положительная, если она совершается против внешних сил), равна

$$A = -T d\sigma,$$

где T — пограничное натяжение на единицу длины.

Далее, из уравнения (14) имеем

$$\delta F = f \delta \sigma + \sigma \frac{df}{de} \delta e.$$

Если сюда вместо $\sigma \delta e$ подставить значение, получающееся из вариации (13),

$$\sigma \delta e = \delta E - e \delta \sigma,$$

то получим

$$\delta F = \frac{df}{de} \delta E + \left(f - e \frac{df}{de} \right) \delta \sigma,$$

и уравнение (15) содержит теперь только независимые вариации δE и $\delta \sigma$. Коэффициенты при них равны нулю, и, подставляя $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi$, получим оба условия равновесия:

$$-\frac{f_1}{a\varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \ln C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots + \frac{df}{de} = \varphi, \quad (16)$$

$$f - e \frac{df}{de} = T, \quad (17)$$

откуда вычисляются разность потенциалов φ и капиллярная постоянная, т. е. поверхностное натяжение T , если только известно f как функция плотности заряда e . Далее, дифференцируя оба уравнения по e , получим

$$\frac{d^2 f}{de^2} = \frac{d\varphi}{de}, \quad -e \frac{d^2 f}{de^2} = \frac{dT}{de}$$

и отсюда]

$$\frac{dT}{de} = -e \frac{d\varphi}{de},$$

или, так как T определяется величиной φ ,

$$\frac{dT}{d\varphi} = -e, \quad (18)$$

т. е. известное уравнение Липпмана — Гельмгольца, связывающее зависимость поверхностного натяжения от разности потенциалов с плотностью заряда.

Значит, если, как в капиллярном электрометре Липпмана, посредством включения электродвижущей силы будет достигнут максимум поверхностного натяжения, то для него $e = 0$, а вместе с тем также и $\varphi = 0$, т. е. разность потенциалов на ртутном мениске исчезает, и включенная ЭДС равна и противоположна естественной разности потенциалов на большей поверхности раздела между ртутью и серной кислотой.

Чтобы поляризованную поверхность электрода снова перевести из этого состояния максимума к естественному состоянию, надо через нее пропустить электрический ток в направлении от ртути к кислоте. Тогда e станет положительным и, так как теперь поверхностное натяжение уменьшится ($dT < 0$), то, согласно последующему уравнению, $d\varphi > 0$, т. е. φ станет положительным, как это соответствует стабильному состоянию. Значит, в естественном состоянии ртуть относительно серной кислоты заряжена положительно.

Так как величины φ , T и благодаря последнему уравнению также и e доступны наблюдению, то в общем виде можно вычислить свободную энергию единицы поверхности f : из (16) и (17) получим

$$f = T + e\varphi + \frac{ef_1}{a\varepsilon} \mp \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{(f' + \vartheta \ln C'_2) C'_2 v'}{a' C'_2 v' + a'' C''_2 v'' + \dots} \mp \dots, \quad (19)$$

где T и φ в свою очередь зависят от e .

Частным случаем полностью поляризуемого электрода является тот, когда свойства граничного слоя, а значит и разность потенциалов, зависят очень слабо или даже вовсе не зависят от плотности заряда e . Тогда из (16) и (17) получается

$$\varphi = -\frac{f_1}{a\varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \ln C'_2}{\varepsilon} \cdot \frac{C'_2 v'}{a' C'_2 v' + a'' C''_2 v'' + \dots},$$

$$f = T.$$

Значит, здесь механическое и электрическое действия просто накладываются друг на друга.

Конечно, такой электрод является в то же время неполяризуемым, но этот случай не представляет собой общий случай неполяризуемых электро-

дов, рассмотренный в предыдущем параграфе, потому что там мы не предполагали абсолютную неизменчивость поверхности электрода, но допускали еще возможность изменений концентраций вблизи электрода. Конечно, эти изменения концентрации мы затем снова убирали благодаря диффузионному процессу, но такого процесса здесь предположить нельзя, так как он означает изменение на поверхности электрода, происходящее независимо от заряда e , а поэтому противоречит принятому за основу определению полностью поляризуемого электрода.

Значит, здесь мы имеем также частный случай неполяризуемого электрода, он осуществляется посредством металлического электрода в растворе, содержащем ионы того же металла и обладающем, кроме того, тем особым свойством, что подвижность всех других ионов раствора ничтожно мала по сравнению с подвижностью ионов металла, или, другими словами, что электропроводность раствора обеспечивается исключительно ионами металла электрода. Ибо тогда поверхность электрода фактически остается полностью неизменной, потому что ионы металла, переходящие с поверхности электрода в раствор, точно в таком же количестве уходят затем от поверхности далее в глубь раствора. Значит, только подвижность ионов металла (v') является отличной от нуля, тогда как все другие подвижности (v'' , v''' , ...) равны нулю. Тогда из предпоследнего уравнения получается

$$\varphi = -\frac{f_1}{ae} + \frac{f' + \vartheta \ln C_2'}{ae}$$

в полном согласии с общим уравнением (11) для неполяризуемых электродов, так как величины со штрихом здесь равнозначны величинам без штриха там.

§ 8. Сравнение с теориями Г. Липпмана, Г. Гельмгольца и Э. Варбурга

К развитой здесь теории ближе всего находится теория Липпмана ³⁰, также приводящая к уравнению (18) ³¹, в котором соответствующие величины имеют то же значение, что и использованные нами. Однако существенно различной оказывается величина свободной энергии единицы поверхности f (впрочем, Липпман называет ее «полной внутренней энергией», хотя фактически он приписывает ей свойства свободной энергии). Выражение, приведенное для нее Липпманом ³², $T + e\varphi$ идентично нашему выражению (19), за исключением последних членов. Это различие возникло потому, что Липпман выпустил из рассмотрения ту часть свободно превращаемой работы, которая обусловлена переходом электричества из

³⁰ *Lippmann*, Ann. chimie et phys., 1875, 5, 515.

³¹ Там же, стр. 520.

³² Там же, стр. 518.

объема металла в объем электролита как таковым, совершенно независимо от процессов в граничном слое. Члены, о которых идет речь, означают, что разность потенциалов может иметь место и тогда, когда граничный слой вовсе не изменяется прошедшим через него количеством электричества, как это фактически было в частном случае, описанном в конце предыдущего параграфа.

В теории Г. Гельмгольца ³³ эти члены учитываются, ибо там имеется член $k_m - k_f$, т. е. разность гальванических величин ³⁴ металлического и жидкого проводников, или же та свободно превращаемая работа, которая совершается силами притяжения проводящих веществ при переходе единицы электричества из объема металла в объем жидкости. В нашей теории этим величинам соответствуют значения:

$$k_m = - \frac{f_1}{a\varepsilon},$$

$$k_f = \mp \frac{f' + \vartheta \ln C'_2}{\varepsilon} \cdot \frac{C'_2 v'}{a' C'_2 v' + a'' C''_2 v'' + \dots} \mp \dots$$

В то же время теория Г. Гельмгольца содержит утверждение, которое чуждо развитой здесь теории, а именно, что протекшее через электрод по направлению к электролиту положительное количество электричества, обозначенное здесь как заряд E , равно количеству свободного положительного электричества, скапливающегося в металле вдоль граничной поверхности, и при этом в электролите напротив этой поверхности должно располагаться равное по величине количество отрицательного электричества. Благодаря этому утверждению, которое можно легко ввести и в предлагаемую здесь теорию, процесс поляризации оказывался бы еще более подобным процессу зарядки электрического конденсатора; однако оно все же не является необходимой предпосылкой для основных уравнений теории.

Э. Варбург ³⁵ не ввел это утверждение в свою теорию, но вместе с тем он одновременно упустил также другое положение, высказанное мною выше о том, что при увеличении [поверхности] изолированного электрода свежее образованные части поверхности в первые мгновения не выявляют вовсе никакой разности потенциалов. Вследствие этого в теории Варбурга отсутствует также вывод о том, что максимуму поверхностного натяжения соответствует разность потенциалов, равная нулю; из этой теории вообще нельзя определить разность потенциалов на одном отдельном электроде, но в ней речь идет только о сумме разностей потенциалов на обоих электродах, один из членов которой — разность потенциалов на большой поверхности электрода — постоянно равен естественной разности потенциалов ртуть/кислота.

³³ *H. Helmholtz*. Monatsber. Berl. Acad., 1881, 3/XI; Wied. Ann., 1882, 16, 31.

³⁴ *H. Helmholtz*. Monatsber Berl. Acad., 1880, 11/III; Wied. Ann., 1880, 11, 748.

³⁵ *E. Warburg*. Wied. Ann., 1890, 41, 1.

Однако для конкретизации представлений Варбург пошел иным путем, объясняя изменения на поверхности электрода, происходящие при поляризации, изменениями концентрации раствора, а именно количеством растворенной соли ртути, находящимся у этой поверхности. Каждое положительное количество электричества, проходящее через электрод по направлению к электролиту, согласно закону Фарадея, увеличивает количество этой соли и тем самым вызывает соответствующее увеличение разности потенциалов. При механическом увеличении поверхности свежееобразованные части поверхности в первые мгновения не содержат никакой соли ртути; последняя образуется лишь со временем либо, если цепь замкнута, благодаря электрическому току, либо, в изолированном состоянии, благодаря локальным химическим действиям. Поэтому в теории Варбурга поверхностная плотность соли ртути Γ играет ту же самую роль, что в моей теории плотность электрического заряда e . Между обеими величинами, согласно закону Фарадея, существует простое линейное соотношение, и так как, кроме того, для $e = 0$ также и $\Gamma = 0$ (свежееобразованная поверхность), то имеет место прямая пропорциональность

$$e = \Gamma/\alpha, \quad (20)$$

где α — значение, принимаемое величиной Γ при $e = 1$, т. е. электрохимический эквивалент соли ртути. Тогда из (18) получается

$$\frac{\Gamma}{\alpha} = - \frac{dT}{d\varphi},$$

а это есть уравнение Варбурга (17), в котором только вместо T стоит σ и вместо $d\varphi$ стоит $-dy$.

Как видно, теории, предложенные как Г. Гельмгольцем, так и Э. Варбургом, совместимы с моей теорией, но они не совместимы друг с другом. Ибо согласно теории Варбурга количество скапливающегося вдоль поверхности электрода свободного электричества намного меньше, или даже совсем другого порядка величины, чем согласно теории Гельмгольца. То, что свободное электричество вообще находится на обеих сторонах поверхности электрода, с необходимостью следует из имеющейся там разности потенциалов; но его количество, так же как и обусловленные им электрическая энергия, т. е. собственный потенциал при заданной разности потенциалов, зависят еще и от его расположения, о котором с определенностью ничего сказать нельзя. В теории Гельмгольца плотность электрического поверхностного заряда e на стороне металла получается непосредственно из уравнения (18); в то же время в теории Варбурга это же самое число e , согласно уравнению (20), имеет значение электрического заряда ионов ртути, который содержит растворенная соль ртути, находящаяся у единицы поверхности электрода. Но это количество электричества вовсе не является свободным электричеством, так как соль содержит также соответствующие отрицательные ионы. А так как необходимо наличие свободного электричества, которое может быть представлено в электролите

только избыточными ионами одного рода, то согласно теории Варбурга следует заключить, что в растворенной соли ртути положительные и отрицательные ионы не нейтрализуют полностью друг друга, но что имеются еще некоторые избыточные (отрицательные) ионы, хотя все же и в очень малом количестве по сравнению со всеми остальными, так как они должны играть только вторичную роль и, следовательно, обладают зарядом, значительно меньшим, чем e ³⁶. Вследствие этого в теории Варбурга свободное электричество должно простираться в растворе на значительно большее расстояние от ртути, чем в теории Гельмгольца, для которой, как известно, Липпман ³⁷ вычислил расстояние между обеими противолежащими друг другу [заряженными] поверхностями, равное $1/35\,000\,000$ мм. Именно поэтому в теории Варбурга потенциал свободного электричества, расположенного на поверхности электрода, исчезающе мал по сравнению с величиной, которой он обладает в теории Гельмгольца.

Решение этих вопросов невозможно без подробного рассмотрения деталей процессов, происходящих в граничном слое между металлом и раствором, однако такое рассмотрение в этом исследовании принципиально не проводилось.

Берлин, июль 1891 г.

³⁶ Планк говорит здесь, по-видимому, о той части соли ртути, которая по Варбургу сгущена на поверхности ртути. (Прим. А. Н. Фрумкина.)

³⁷ *Lippmann. J. phys.*, 1883, 2, 113.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ ПРИНЦИПА КАРНО — КЛАУЗИУСА *

Второе начало теории теплоты, или принцип Карно — Клаузиуса, в последнее время, по примеру Г. фон Гельмгольца, неоднократно и с успехом использовался для вычисления разности потенциалов. Так как, однако, применимость этого принципа не является неограниченной, но имеет определенные пределы, которые могут быть обозначены, то для дальнейшего нормального развития теории было бы небесполезно определить эту область несколько точнее, чем это делалось до настоящего времени.

Прежде всего я хотел бы предпослать некоторые общие соображения по поводу соотношения между принципом Карно — Клаузиуса и принципом возрастания энтропии. Как известно, второе начало теории теплоты может быть представлено в различных формах, причем каждая из них обладает своими специфическими достоинствами, по сути же дела все они хорошо согласуются друг с другом. Однако среди этих форм существует одна-единственная, которая может быть отнесена и к конечному процессу, и притом без всякой необходимости делать какие-либо предположения относительно характера протекания этого процесса (изотермический ли он, адиабатический и т. д.). Все прочие формы приводят, поскольку речь идет о направлении наступающего изменения состояния, к дифференциальным законам (уравнения для обратимых, неравенства для необратимых процессов), которые в первую очередь справедливы лишь для бесконечно малых процессов и лишь тогда допускают полное интегрирование, когда известны внешние условия изменения состояния. Это обстоятельство является основанием того, почему я эту выделенную форму — принцип возрастания энтропии — предпочитаю всем другим, когда речь идет о рассуждениях принципиального характера; с другой стороны, необходимо отметить, что для специальных процессов другие формы (например форма, в которую входит свободная энергия, для изотермических процессов) оказываются более удобными при непосредственном их использовании.

Принцип Карно — Клаузиуса иногда обозначается, в особенности английскими физиками, как «рассеяние энергии». Однако это обозначение отражает лишь одну сторону дела. Существуют необратимые процессы, конечное состояние которых обнаруживает совершенно такие же отдель-

* *M. Planck. Wied. Ann., 1892, 46, 162—166. Перевод И. Д. Рожанского.*

ные формы энергии, что и начальное состояние, как, например, диффузия двух идеальных газов, дальнейшее разведение и без того очень слабого раствора. Подобный процесс не вызывает сколько-нибудь заметного теплового эффекта и вообще никакого конечного преобразования энергии («энергии дисгрегации» не существует); он протекает самопроизвольно — по той единственной причине, что ему соответствует увеличение энтропии. Таким образом, здесь можно было бы по аналогии говорить о «рассеянии материи», причем такое наименование отразило бы лишь другую сторону дела. Однако самым общим и исчерпывающим образом содержание второго начала может быть выражено лишь через понятие энтропии, возрастание которой образует наиболее общую меру необратимости. Энтропия системы тел может измеряться с помощью любого обратимого процесса, который переводит систему в какое-то определенное произвольно фиксированное нулевое состояние; этот идеальный процесс, как, может быть, будет не вполне излишним заметить, не имеет ничего общего с теми изменениями состояния, которым наша система подвергается или подвергалась в действительности.

Так как при всяком реальном изменении состояния энтропия возрастает, то любое абсолютное состояние равновесия характеризуется максимумом энтропии, и из этого положения вытекают все доселе известные следствия относительно термодинамических, химических, электрических состояний равновесия. Вместе с тем, однако, здесь заключены также и пределы применимости принципа к вычислению разностей потенциалов. Это вычисление будет только тогда строгим, когда речь идет действительно о состоянии равновесия, а в качестве такового нельзя рассматривать ни раствор с неравномерным распределением концентраций, ни два различных соприкасающихся друг с другом раствора, но только лишь случай соприкосновения двух металлических проводников или же одного металлического и одного электролитического проводника.

Нернст был первым, теоретически вычислившим, исходя из законов осмотического давления, разность потенциалов для случая неполяризуемых электродов, а затем экспериментально подтвердившим свои вычисления.

Пользуясь представляющейся здесь возможностью, я позволю себе вернуться к оспоренному г-ном Нернстом ¹ замечанию из моей последней статьи, где я пришел к тому же результату с помощью ранее вычисленной энтропии разбавленных растворов и сказать пару слов в его защиту. Я полностью признаю, что в своем теоретическом выводе разности потенциалов на неполяризуемых электродах и между двумя растворами тех же электролитов г-н Нернст фактически оперировал с принципом Карно — Клаузиуса, и я охотно к этому присовокуплю, что его скорее интуитивная манера пользоваться вторым началом, не называя его явно, с моей точки зрения, скорее повышает, нежели уменьшает, заслугу открытия. Но, наряду

¹ W. Nernst. Wied. Ann., 1892, 45, 368.

с этим, я настаиваю на том, что второй путь, не зависящий от представления об осмотическом давлении, отличается от первого. Оба пути окажутся тождественными лишь в том случае, если само осмотическое давление и его законы будут представлены в качестве следствия второго начала, и при нынешнем состоянии исследований этот пункт представляется мне все еще существенным.

Этим область непосредственного применения принципа Карно — Клаузиуса для вычисления разностей потенциалов могла бы считаться законченной. То, что, несмотря на это, указанный принцип может быть использован и для определения падения потенциала в растворе с неравномерной концентрацией, т. е. в состоянии движения, объясняется появлением некоторого дополнительного специфического обстоятельства. Это обстоятельство состоит в том, что установление электрического равновесия в растворах протекает, в силу своей скорости, в основном независимо от необратимого процесса диффузии. Ибо только поэтому оказывается возможным полностью отделить электрическое равновесие от диффузионного и при рассмотрении первого отвлечься от диффузионных процессов. Этот случай совершенно аналогичен тому положению дел, какое имеет место при использовании второго начала для термоэлектрических процессов, где также можно пренебречь необратимым процессом теплопроводности по отношению к электропроводности ².

Однако влияние диффузии становится существенным, если речь идет о вычислении разности потенциалов между двумя растворами различных электролитов. Здесь падение концентрации на границе оказывается настолько большим, что уже за очень короткое время диффузия вызывает весьма значительные изменения состояния в пограничном слое, пока, наконец, не установится некоторое стационарное состояние. В этом случае потребуются специальное исследование для того, чтобы сначала определить условия стационарного состояния в пограничном слое. Такое исследование, однако, уже не будет связано со вторым началом, поскольку для него существенна величина временного интервала; оно будет опираться на закон Ома, который уже не может считаться принципом вроде принципа Карно — Клаузиуса, но представляет собою некоторое приближение, которое не может оставаться верным в случае быстро меняющихся сил ³. Ведь, согласно принципам механики, сила, действующая на обладающую весом частицу, пропорциональна не скорости, а ее ускорению.

Итак, пока в гальванической цепи имеется два граничащих друг с другом раствора разнородных ионов, вычисление электродвижущей силы на основе одного только принципа Карно — Клаузиуса оказывается невозможным. В этом случае в выражение для электродвижущей силы всегда будут входить такие величины подвижностей ионов, которые не могут быть вычислены из термодинамически-химических состояний рав-

² См., впрочем: *L. Boltzmann*. Wien. Ber., 1887, 96, 2 Abth., 1258.

³ Ср.: *E. Cohn*. Wied. Ann., 1889, 38, 217.

новесия, если при этом не учитывать специальных электрохимических процессов.

В недавнее время Тамман и Нернст ⁴ опубликовали исследование, относящееся к исключительно важному с точки зрения термодинамики явлению «максимального напряжения, с каким водород освобождается под действием металлов из растворов». В этом исследовании, помимо прочего, приводится формула для вычисления электродвижущей силы цепи, построенной по типу элемента Даниэля: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \text{aq} \mid \text{CuSO}_4 \text{aq} \mid \text{Cu} \mid \text{Zn}$. Эта формула, однако, допускает, помимо указываемого самими авторами ограничения (проводимость за счет водородных ионов), те же возражения, о которых шла речь выше. А именно, при ее выводе было предположено, что некоторый электрический процесс (прохождение электричества) приводит систему в то же конечное состояние, что и некоторый термодинамически-химический процесс (растворение Zn в одном растворе и выпадение Cu в другом). Это, однако, не вполне соответствует фактическому положению дела, так как термодинамический процесс определяет лишь химическое изменение, электрический же процесс приводит к образованию некоторого зависящего от относительных подвижностей ионов количества ZnSO_4 от граничной поверхности растворов к цинковому электроду (или, что в данном случае означает то же самое, в глубь раствора ZnSO_4), и точно таким же образом некоторого количества CuSO_4 от медного электрода (или из глубины раствора CuSO_4) к граничной поверхности растворов. Но эти процессы обуславливают также заметную затрату работы. Ошибки, вызванные пренебрежением этими процессами, будут относительно минимальными, если подвижности металлических ионов и концентрации растворов приблизительно одинаковы, а максимальные напряжения водорода над растворами очень сильно различаются, как это и имеет место, например, в элементах Даниэля.

Берлин, март 1892 г.

⁴ G. Tammann, Nernst. Z. phys. Chem., 1892, 9, 1; Cottingische Nachr., 1891, 6, 202.

МИСТЕР СУИНБЕРН И ЭНТРОПИЯ*

(В редакцию журнала «Electrician»)

Господа!

Дискуссия, которая вот уже несколько недель идет на страницах журналов «Electrician» и «Electrical review»; привлекает мое внимание еще и потому, что, к моему величайшему изумлению, в числе ее участников я вижу столь хорошо известного человека и выдающегося ученого, как сэр Оливер Лодж, выдвигающего идеи в области термодинамики («Electrician», 23 января, стр. 560), с которыми я неизменно боролся с тех пор, как начал заниматься этой областью науки.

Эти идеи основаны не на фактах, выведенных из опыта, но на некотором предвзятом представлении — на представлении о том, что во всех явлениях природы существует полная и совершенная аналогия между энтропией и объемом, или между температурой и давлением, или между теплопроводностью и механической работой. Эта аналогия, однако, справедлива только для обратимых процессов и не имеет никакого смысла по отношению к необратимым процессам.

По этой причине необратимые процессы, которые, по сути дела, являются единственными реально происходящими процессами в природе, или полностью игнорируются сторонниками указанного мнения, или же неправильно истолковываются ими.

Это подтверждается следующими двумя утверждениями сэра Оливера Лоджа (цит. статья, стр. 563):

«Было бы ошибкой полагать, что энтропия увеличивается только в течение необратимых операций» и «Энтропия меняется только в том случае, если имеется перенос тепла как такового от одного тела, или части тел, к другому, находящемуся при более низкой температуре».

Если мы хотим узнать, меняется ли и каким именно образом меняется энтропия в естественном процессе, мы должны измерить энтропию перед началом этого процесса и после его завершения. Нас ни в какой степени не интересуют детали этого изменения, иначе говоря, те промежуточные стадии, через которые проходит рассматриваемое нами тело. И если мы это сделаем, то убедимся в том, что в обратимых процессах энтропия в конце процесса окажется той же самой, какой она была в начале, а во всех необратимых процессах и не только при теплопередаче, но также при

* M. Planck. Electrician, 1903, 50, 694—695. Перевод И. Д. Рожанского.

расширении (впрочем не против внешнего давления), при получении тепла посредством трения, при диффузии и т. д. — энтропия в конце процесса будет большей по сравнению с тем, какой она была в начале.

Но как я могу надеяться, что мои слова произведут какое-либо впечатление на таких авторов, когда превосходные статьи г-на Суинберна были не в состоянии вызвать какое-либо изменение в их предвзятых идеях? Ибо, по моему мнению, то, что он написал в «Electrical review» (9 января, стр. 52) принадлежит, с одной лишь оговоркой, к числу лучших и наиболее ясных изложений этого вопроса, которые когда-либо и кем-либо были написаны; в особенности, когда он отмечает, что природа никогда не предпринимает никаких изменений, за исключением тех случаев, когда посредством увеличения энтропии удовлетворяются ее интересы, в то время как человек стремится так использовать эти разрешенные природой изменения, чтобы его собственные интересы, а именно получение доступной энергии, были бы удовлетворены в максимальной степени.

Лишь в одном пункте я не могу согласиться с тем, что он сказал. Когда мы говорим, что дифференциал $d\phi$ является точным, под этим понимается, по крайней мере в Германии, только то, что значение ϕ , за исключением аддитивной постоянной, полностью определяется значением координат. Это же самое имеет место и для энтропии, и именно потому, что $d\phi$ всегда есть точный дифференциал, а dH/ϑ не всегда точный дифференциал, $d\phi$ не может быть всегда равен dH/ϑ .

Когда вещество участвует в каком-нибудь процессе, все равно обратимом или необратимом, то энтропия не только этого вещества, но также каждого резервуара тепла в любой момент времени зависит от его состояния в этот момент, но не от его истории. И если все резервуары к концу процесса возвращаются к своему первоначальному состоянию, тогда их энтропия также возвращается к своему первоначальному значению. Но из второго закона термодинамики мы знаем, что в случае необратимых циклических процессов для резервуаров не существует возможности возвращения в том смысле, чтобы все они одновременно оказались в первоначальном состоянии.

На вопрос г-на Эвершеда («Electrician», 9 января, стр. 478) я отвечу следующим образом: энтропия не является ни энергией, ни коэффициентом энергии, но есть нечто, совершенно от нее отличное. Энтропия тела, находящегося в данном состоянии, есть вероятность этого состояния (или, более точно, логарифм вероятности, умноженной на заданную постоянную), и второй закон термодинамики гласит ни более, ни менее как только следующее:

1. Энтропия тела в данном состоянии может быть измерена (с точностью до произвольной аддитивной постоянной) путем осуществления обратимого процесса, который переводит тело из некоторого произвольного фиксированного состояния по любому пути в данное состояние. Промежуточные звенья этого процесса не имеют никакого значения, ибо он всегда приводит к одному и тому же значению энтропии тела.

2. В любом естественном процессе сумма энтропий всех тел, затронутых этим процессом, в его конце будет либо равна, либо больше суммы энтропий в начале процесса. В первом случае мы будем иметь дело с обратимым процессом, во втором — с необратимым.

Эти положения не заключают в себе ничего двусмысленного или неопределенного, но содержат ясные утверждения физического характера, и в бесчисленном множестве случаев путем фактического выполнения измерений мы можем убедиться в том, верны они или нет.

Искренне ваш
проф. Макс Планк

Берлин, 4 февраля 1903 г.

ЭНТРОПИЯ *

(В редакцию журнала «*Electrician*»)

Господа!

Отвечая сэру Оливеру Лоджу и г-ну Хевисайду, я беру на себя смелость добавить несколько слов к нашему спору.

Если я не сумел понять двух утверждений сэра Оливера Лоджа, которые я подверг критике, я прошу его принять мои извинения; но мое сожаление по этому поводу более чем уравновешивается радостью, которую я испытываю, оказавшись, в основном, в согласии с таким выдающимся ученым по вопросу, все еще находящему различные интерпретации со стороны многих физиков.

На вопрос г-на Хевисайда я хотел бы ответить примерно таким же образом, каким я истолковал положение г-на Суинберна, что природа на самом деле заинтересована лишь в возрастании энтропии. Под этим утверждением я понимаю только то, что энтропия в действительности всегда возрастает, точно так же как энергия в действительности всегда остается постоянной. Имеет ли энтропия какие либо «духовные» свойства — этот вопрос я оставляю в стороне, ибо в настоящее время меня вполне удовлетворяет знание того, что это величина, которая может однозначно измеряться.

Но то, что я категорически отрицаю и против чего я всегда боролся, это положение, сформулированное г-ном Хевисайдом по поводу универсального рассеяния энергии. Если верно, что энергия идеального газа зависит только от температуры, но не от объема, тогда энергия смеси газа по окончании процесса их взаимной диффузии должна остаться в точности такой, какой она была до начала диффузии. Где же здесь рассеяние энергии? Этот пример, во всяком случае, требует пояснения.

Я прекрасно понимаю, что в целях сохранения положения о рассеянии энергии можно ввести понятие «доступной» или «свободной» энергии, как это было сделано лордом Рэлеем и Гельмгольцем. Но действительно ли закон «потери доступности энергии» является универсально верным законом? Ни в коем случае, ибо он справедлив только для изотермических процессов. Когда изменяется температура, свободная энергия может увеличиваться в такой же мере, как и уменьшаться, при усло-

* *M. Planck. Electrician, 1903, 50, 821. Перевод И. Д. Рожанского.*

вии, разумеется, что мы придерживаемся одного и того же определения свободной энергии, а не вводим для каждого специального рода процессов новое определение, как это иногда фактически делалось.

Меру необратимости, которая действительно является универсальной и в равной степени применимой для всех случаев, мы можем найти единственно лишь в возрастании энтропии. Это и только это я хотел высказать, и я полагаю, что в этом вопросе я нахожусь в полном единодушии с г-ном Суинберном.

Искренне Ваш
Макс Планк

Берлин, 24 февраля 1903 г.

О МЕХАНИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТРОПИИ*

Вопрос о механическом значении понятия температуры, имеющий фундаментальное значение для любой механической теории тепловых процессов, теснейшим образом связан с вопросом о механическом значении энтропии — величины, связанной с температурой посредством известного термодинамического уравнения $TdS = dQ$. Таким образом, ответ на один из этих вопросов является одновременно и решением второго вопроса. Но если в прежнее время первоочередное внимание исследователей направлялось, естественно, на температуру как на непосредственно измеряемую величину, а энтропия казалась лишь производным от нее более сложным понятием, то теперь соотношение изменилось: речь идет прежде всего о том, чтобы дать механическое объяснение энтропии, а тем самым заодно определится также и температура. Основание для такого изменения постановки вопроса заключается в следующем. При всех попытках чисто механического истолкования термодинамики, предпринимавшихся на более широкой основе, как, например, в развитой Гельмгольцем теории моноциклических систем, неизменно обнаруживалось одно обстоятельство, ясное, впрочем, уже с самого начала, а именно, что достижение всесторонне обоснованного механического определения температуры возможно лишь при учете своеобразных свойств «теплового равновесия»¹.

Однако подлинное значение этого понятия уясняется лишь с точки зрения необратимости. Ведь тепловое равновесие можно определить только как конечное состояние, к которому стремятся все необратимые процессы. Таким образом, вопрос о температуре необходимым образом приводит нас к вопросу о природе необратимости; в свою очередь, необратимость находит свое исчерпывающее обоснование в существовании функции энтропии. Эта последняя величина образует первичное, общее понятие, имеющее кардинальное значение для всех типов состояний и изменений состояния, в то время как температура выводится из этого понятия лишь при добавлении специального условия теплового равновесия, при котором энтропия достигает своего максимума. Согласно второму началу термодинамики, тело обладает энтропией в любом состоянии, температура

* *M. Planck. Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 1904, S. 113—122. Перевод И. Д. Рожанского.*

¹ Также и условие, что T представляет собою «интегрируемый знаменатель» дифференциала количества тепла, как известно, недостаточно еще для полного определения температуры, но оставляет неопределенными ее наиболее существенные свойства.

же у него имеется лишь в том случае, когда его состояние стало в некотором смысле стационарным. Так, например, об энтропии газа можно говорить при произвольно заданном распределении скоростей, о температуре же лишь в том случае, когда распределение скоростей точно или приблизительно совпадает с максвелловским.

Клаузиус и Максвелл, по-видимому, еще не предпринимали попыток дать прямое, общее механическое определение энтропии. Сделать этот шаг было уготовано Л. Больцману, который, исходя из кинетической теории газов, определил энтропию общим и однозначным образом, приравняв ее логарифму вероятности механического состояния. Недавно, наряду с больцмановским механическим определением энтропии, было дано другое, а затем еще второе и третье определения: это было сделано — и притом также на основе исчисления вероятностей — в работе по статистической механике Дж. У. Гиббса. Определения Гиббса претендуют на более общее значение, поскольку им не предпосылаются никакие специальные допущения относительно природы рассматриваемой механической системы; они могут быть, в принципе, с одинаковым успехом применены к системам как с большим, так и с малым числом степеней свободы, состоящим как из однородных, так и из разнородных составных частей; при этом каждому определению энтропии соответствует, согласно уже упоминавшемуся выше уравнению $dQ = TdS$, особое определение температуры. Пользуясь общими соображениями, Гиббс показывает, что для систем с очень большим числом степеней свободы его три различные определения всегда приводят к одному и тому же результату; так, например, для совокупности очень многих молекул, какую представляет собою любое нагретое тело, остается всего лишь одно-единственное определение, согласующееся с тем определением, которое принято в термодинамике.

В нижеследующей работе предполагается тщательнее изучить упомянутые различные определения и сравнить их значение на примере некоторого простого частного случая, с тем чтобы в результате такого сравнения найти, по возможности, отправную точку для решения принципиального, оставленного Гиббсом еще открытым вопроса о том, какому же именно определению энтропии и температуры следует отдать окончательное предпочтение перед остальными. Для этой цели мы рассмотрим механическую систему, которая состоит из большого числа n свободно движущихся материальных частиц (атомов), заключенных в некотором определенном объеме v . Энергия ε этой системы сводится к сумме кинетических энергий отдельных частиц:

$$\varepsilon = \sum \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2). \quad (1)$$

Нужно будет вычислить энтропию этой системы с помощью различных определений, которые будут сформулированы ниже.

Как Больцман, так и Гиббс исходят из понятия комплексии («фазы»), т. е. совокупности одновременных значений $3n$ координат $x_1, y_1, z_1, \dots$

... , x_n, y_n, z_n и $3n$ импульсов $m_1\dot{x}_1, m_1\dot{y}_1, m_1\dot{z}_1, \dots, m_n\dot{x}_n, m_n\dot{y}_n, m_n\dot{z}_n$. Каждой отдельной частице приписываются три определенные координаты и три определенных импульса, которые указывают ее положение в пространстве и ее скорость. В общем случае все входящие в состав системы частицы являются по своей природе разнотипными. Если среди этих частиц имеются однотипные, то в целях устранения неопределенности они либо нумеруются, либо отмечаются каким-нибудь иным образом. Ведь если изменение состояния системы должно однозначно определяться заданным изменением координат и импульсов, то необходимо знать, к какой именно частице относится каждая координата и каждый импульс.

Исследуем сначала случай стационарного состояния движения, предположив при этом, что все частицы системы являются по своей природе однотипными, как это имеет место у химически однородного одноатомного газа. В этом случае все различные определения энтропии приводят к одному и тому же выражению, совпадающему с тем, которое дается в термодинамике. Для определения Больцмана это обстоятельство можно считать заранее известным; напротив, для трех определений Гиббса будет, пожалуй, небезынтересно проделать соответствующие расчеты, тем более что эти определения уже по своей внешней форме весьма значительно отличаются от больцмановского. В самом деле, первое из них кажется даже имеющим, на первый взгляд, прямо противоположный смысл. А именно, в то время как Больцман определяет энтропию через логарифм вероятности, у Гиббса, согласно его первому определению, энтропия представляет собой взятый со знаком минус средний логарифм вероятности. Таким образом, при необратимых процессах у Гиббса средний логарифм вероятности уменьшается, у Больцмана же логарифм вероятности возрастает. Это противоречие между обоими определениями энтропии является, впрочем, кажущимся: оно сразу же исчезает, как только мы примем во внимание тот факт, что оба автора связывают со словом «вероятность» совершенно различные понятия. И вот в первую очередь нужно будет тщательнее рассмотреть именно это обстоятельство.

Выражение для величины вероятности Больцман получает следующим образом. Он исходит из различия между состоянием рассматриваемой системы и ее комплексией. Состояние системы определяется законом распределения по положениям в пространстве и скоростям, т. е. путем задания числа частиц, находящихся в каждой отдельной элементарной ячейке пространства и скоростей; при этом принимается, что на каждую из считающихся равными ячеек все еще приходится очень много частиц. Таким образом, определенное состояние системы включает в себя очень большое число комплексий. Действительно, если какие-либо две частицы, находящиеся в различных ячейках, обмениваются своими координатами и импульсами, то мы получим новую комплексию, однако состояние системы останется тем же самым. Если мы, вместе с Больцманом, будем считать все комплексии равновероятными, то тогда число комплексий, охватываемых определенным состоянием, даст нам вероятность, а тем самым и энтро-

пию системы в этом состоянии с точностью до неопределенной аддитивной постоянной. Для такого определения энтропии будет, очевидно, важным сделанное нами предположение об однотипности частиц, так как иначе перестановка частиц, находящихся в различных ячейках, привела бы к изменению не только комплексии, но и состояния.

Напротив, у Гиббса вопрос об однородности содержащихся в системе частиц играет для определения энтропии столь же малую роль, как и вопрос о законе их распределения по координатам и скоростям. Определение энтропии вообще не требует здесь какого-либо уточнения природы рассматриваемой системы. Здесь учитывается, скорее, другое, а именно совокупность комплексий, которые получаются, когда в некоторых определенных пределах системе приписываются всевозможные различные значения координат и скоростей. Значения координат ограничены величиной заданного объема v , для скоростей же делаются специальные допущения, и в зависимости от выбора этих допущений мы получаем различные определения энтропии.

При *первом* определении Гиббса допускаются все значения скоростей от $-\infty$ до $+\infty$, а это означает, что все значения энергии ϵ системы от 0 до ∞ считаются возможными. При этом вероятность P некоторой комплексии (или некоторого состояния, что в данном случае не составляет разницы) определяется следующим образом:

$$P = e^{\frac{\psi - \epsilon}{\theta}},$$

где ψ и θ — постоянные величины, которые определяются, во-первых, из того условия, что значение интеграла от P , взятого по всей области комплексий, должно быть равно 1 и, во-вторых, с помощью среднего значения $\bar{\epsilon}$ энергии для всех комплексий, из которых каждая вычисляется с учетом ее вероятности. Для рассматриваемого случая первое условие даст нам

$$1 = \int \dots \int P dx_1 \dots dz_n m d\dot{x}_1 \dots m d\dot{z}_n,$$

или же, если подставить выражение для P и провести интегрирование по координатам и скоростям (причем ϵ считается заданным уравнением (1)),

$$1 = e^{\frac{\psi}{\theta}} v^n (2\pi m \theta)^{\frac{3n}{2}}.$$

Далее

$$\bar{\epsilon} \int \dots \int P dx_1 \dots m d\dot{z}_n = \int \dots \int \epsilon P dx_1 \dots m d\dot{z}_n.$$

Отсюда аналогичным путем получаем

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} n \theta.$$

Из этих выражений определяются значения для θ и ψ :

$$\theta = \frac{2\bar{\epsilon}}{3n},$$

$$\psi = -\bar{\epsilon} \log \frac{4\pi m \bar{\epsilon}}{3n} - \frac{2\bar{\epsilon}}{3} \log v.$$

По Гиббсу энтропия есть средний логарифм вероятности, взятый со знаком минус; таким образом,

$$-\overline{\log P} = \frac{\bar{\epsilon} - \psi}{\theta} = \frac{3n}{2} \log \bar{\epsilon} + n \log v + \text{const.}$$

Это выражение, как по величине, так и по знаку, действительно соответствует энтропии одноатомного газа. В частности, коэффициенты обоих логарифмов, дающие соотношение $c_v/(c_p - c_v)$, относятся друг к другу как $3/2$.

При *втором* определении Гиббса считается заданным уже не среднее, а точное значение энергии ϵ системы; при вычислении же энтропии учитываются все те скорости частиц, которые соответствуют энергии системы, имеющей величину, меньшую некоторой заданной энергии. В этом случае энтропия будет равна логарифму объема V всего получающегося таким образом пространства комплексий. При этом мы находим следующее выражение для энтропии:

$$\log V = \log \int \dots \int dx_1 \dots dz_n m d\dot{x}_1 \dots m d\dot{z}_n.$$

Пределы интегрирования для координат $x_1, \dots, z_n$ определяются заданным объемом v системы, пределы же интегрирования для компонент скоростей $\dot{x}_1, \dots, \dot{z}_n$ устанавливаются с помощью соотношения

$$\frac{1}{2} m (\dot{x}_1^2 + \dots + \dot{z}_n^2) \leq \epsilon.$$

Таким образом, каждая отдельная компонента скорости необходимо ограничена пределами $\pm \sqrt{2\epsilon/m}$. Проведение дальнейших! вычислений даст нам для энтропии

$$\log V = \log v^n + \log \int \dots \int d\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}\right) \dots d\left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}\right) \cdot (2\epsilon m)^{\frac{3n}{2}},$$

причем область интегрирования определяется условием

$$\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}\right)^2 + \dots + \left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}\right)^2 \leq 1.$$

Отсюда видно, что написанный выше $3n$ -кратный интеграл имеет следующее значение:

$$(2\epsilon m)^{\frac{3n}{2}} C,$$

где C представляет собой просто число. В результате для энтропии получается выражение

$$\log V = n \log v + \frac{3n}{2} \log \varepsilon + \text{const},$$

в основном совпадающее с первым определением энтропии.

Наконец, *третье* гиббсовское определение энтропии связано со вторым весьма простым образом: энтропия здесь приравняется не к величине $\log V$, а к величине $\log dV/d\varepsilon$. И вот из выражений, получающихся путем дифференцирования последнего уравнения

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2\varepsilon}, \quad \text{или} \quad \frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2} \cdot \frac{V}{\varepsilon},$$

находим, согласно третьему определению энтропии,

$$\log \frac{dV}{d\varepsilon} = \log V - \log \varepsilon + \text{const} = n \log v + \left(\frac{3n}{2} - 1 \right) \log \varepsilon + \text{const},$$

что опять-таки дает, поскольку n есть большое число, в основном, прежнее значение.

Таким образом, все разнообразные определения энтропии приводят для случая многих однотипных частиц, находящихся в стационарном состоянии движения, по существу, к одному и тому же выражению для энтропии. Отсюда следует, что рассмотрение этого случая не позволяет прийти к выводу о предпочтительности того или иного из приведенных выше определений. Однако если мы перейдем к более общему случаю, когда имеются частицы многих различных типов, что, например, имеет место при смешении различных газов, и поставим вопрос о выражении для энтропии, то определения Больцмана и Гиббса дадут существенно отличающиеся результаты. А именно, больцмановское определение приводит, при учете существенного изменения числа комплексий, соответствующих заданному состоянию, к такому выражению для энтропии, которое во всех отношениях согласуется с выражением, выводимым из термодинамики, включая члены, обусловленные концентрациями атомов различных типов. Напротив, гиббсовские определения, никак не учитывающие природу частиц, снова дают те же выражения, которые были выведены выше; следовательно, они не позволяют сделать какие-либо непосредственные заключения о том, каким образом различные концентрации входят в аддитивную постоянную выражения для энтропии. Для того чтобы и на этом пути прийти к термодинамической форме энтропии, в определение энтропии нужно будет задним числом ввести некоторое добавление. Это добавление может быть получено лишь таким образом, что, помимо ранее рассмотренных комплексий, в вычислениях будут учитываться еще новые комплексии, когда варьируются не только координаты и компоненты скоростей, но

также, в определенных пределах, числа частиц различных типов, входящих в систему. Этот шаг был также осуществлен Гиббсом в последней главе упоминавшегося выше его труда; он сделал это путем введения «большого ансамбля» в противоположность «малому ансамблю», который использовался ранее; при этом, правда, рассмотрение вопроса несколько усложнилось. Все же и эта процедура приводит, в конце концов, к известным термодинамическим формулам.

Сопоставляя, в свете приведенных соображений, специфические особенности различных путей, которые могут быть выбраны для получения выражения энтропии, мы убеждаемся, что между определениями Больцмана и Гиббса существует весьма существенное различие. А именно, если мы хотим определить по Гиббсу энтропию некоторой системы, находящейся в стационарном состоянии движения, с заданными числами молекул, заданным объемом и заданной энергией, мы будем вынуждены учитывать не только заданные значения чисел молекул, объема и энергии, но также бесчисленное множество других значений всех этих величин. Так, например, несмотря на то, что объем нам задан, при вычислении энтропии мы всегда должны принимать во внимание все те комплекции, при которых система занимает объем, меньший заданного. Точно так же обстоит дело и с энергией: нужно рассматривать не только заданное значение энергии, но также бесконечное множество других значений, которые в большей или меньшей степени отличаются от данных. Напротив, при вычислении энтропии по Больцману мы с самого начала учитываем, в принципе, только те комплекции, которые совершенно строго совместимы с данным состоянием. Неопределенной величиной, подчиняющейся законам теории вероятности, будут здесь, в отличие от метода Гиббса, не число молекул, объем и энергия всей системы в целом, а скорее специальная комплекция, совместимая с определенными заданными значениями этих величин. С этой точки зрения больцмановское понимание энтропии представляется значительно более простым и в большей степени соответствующим сути дела.

Как уже указывалось во вступительном разделе этой статьи, окончательное решение вопроса о наиболее общем и рациональном определении энтропии может быть получено лишь посредством вычисления энтропии для таких состояний, которые заметно отличаются от наиболее вероятного состояния. Но для этого случая, насколько я могу усмотреть, Гиббс вообще не дал никакого общего предписания, ибо эти состояния рассматривались им лишь постольку, поскольку они могли быть составлены из стационарных состояний. Напротив, больцмановское определение оказывается, как известно, достаточным также и для состояний с совершенно произвольно заданными значениями координат и скоростей частиц.

По этой причине я позволю себе, в качестве результата этого исследования, высказать утверждение, что подкупающая, на первый взгляд, общность, которая была придана Гиббсом его различным определениям энтропии, поскольку в них никак не учитывается природа рассматриваемой

системы, достигается за счет ограничения физического смысла этих определений. Для всех обратимых процессов определения Гиббса могут быть столь же полезны, что и многие другие уже имеющиеся определения более формального характера. Однако для необратимых процессов, которые только и придают энтропии ее надлежащий смысл и которые дают нам ключ к полному пониманию теплового равновесия, больцмановское определение энтропии оказывается, среди всех известных до настоящего времени определений, самым эффективным и в наибольшей степени соответствующим существу дела.

Берлин, 24 июля 1903 г.

О ТЕОРЕМЕ КЛАУЗИУСА ДЛЯ НЕОБРАТИМЫХ ЦИКЛОВ И О ВОЗРАСТАНИИ ЭНТРОПИИ*

(В редакцию журнала «The Philosophical Magazine»)

Господа!

Я прошу позволения сделать некоторые замечания по поводу статьи проф. У. Орра¹, опубликованной под приведенным выше заглавием, в которой он, наряду с другими вопросами, критикует мою трактовку термодинамики², так как иначе, я боюсь, эта статья может привести к неправильным представлениям по одному или двум пунктам.

1. Я не буду спорить с проф. Орром по поводу того, прав он или нет, говоря (на стр. 509), что я пользуюсь терминами «обратимый» и «необратимый» в необычном смысле, поскольку эти слова лишь в редких случаях точно определяются. Все же, действительно, мне следует показать на каком-либо примере, что то определение, которым я пользуюсь, является удобным.

Как известно, Клаузиус доказал второй закон термодинамики, основываясь на простом положении, гласящем, что *теплота не может сама по себе переходить от более холодного к более горячему телу*. Здесь утверждается не только то, как многократно и достаточно отчетливо указывал Клаузиус, что теплота не может непосредственно переходить от более холодного к более горячему телу, но и то, что теплота *никаким образом* не может быть передана от более холодного к более горячему телу, если при этом не будут вызваны некоторые длительные изменения (т. е. без компенсации).

И вот, если я говорю, что *процесс теплопередачи является необратимым процессом*, то это утверждение, согласно моему определению необратимости, означает в точности то же самое, что и фундаментальное положение Клаузиуса. Является ли это положение соответствующим действительности — этот вопрос не может быть решен сразу, и для его решения требуется специальное исследование; но если только мы допустим его истинность, то все содержание второго закона термодинамики может быть из него выведено. Но, если, с другой стороны, мы под необратимостью процесса будем понимать только то, что он не может быть непосредственно обращен, тогда положение, что переход теплоты от более высокой к более низкой температуре является необратимым, становится, разумеется, самоочевидным, но оно потеряет всякое значение для вывода второго закона термодинамики, ибо мы не будем в состоянии извлечь из него какие-либо заключения, относящиеся к другим процессам.

* M. Planck. Philos. Mag., 1905, 9, 167—168. Перевод И. Д. Рожанского.

¹ Y. Orr. Philos. Mag., 1904, Oct., 509.

² M. Planck. The Treatise on Thermodynamics translated by Ogg, 1903.

2. Проф. Опп говорит (на стр. 511): «Планк дает одно определение обратимости, но сам пользуется другим». Я пытался найти обоснование этого утверждения, но единственная вещь, которую я обнаружил, состояла в следующем заявлении: «...в обычных условиях, однако, никакое тело не может расширяться, не вызывая изменения плотности в каком-либо другом теле». Я должен решительно оспорить справедливость этого заявления и всех вытекающих из него следствий. Ничто не препятствует нам предположить, что сосуд с газом вместе с грузами, сдерживающими давление газа, может быть помещен в вакуум. Если при этом давление газа приподнимает грузы, то газ расширится, не вызвав изменения плотности ни в каком другом теле... Основательность этого доказательства не может, разумеется, быть поставлена под сомнения из-за того, что практически невозможно получить абсолютный вакуум, что абсолютно неизменных грузов на самом деле не существует и что могут быть еще и другие трудности, препятствующие реализации этого процесса. Это недоразумение приводит меня к мысли о том, что примечание, которое проф. Опп присовокупил по моей просьбе к этой части перевода моей «Термодинамики», оказалось, к сожалению, недостаточным для уяснения этого вопроса.

3. Если процесс, например истечение газа в вакуум, происходит с такой интенсивностью, что определение температуры и плотности становится невозможным, то обычное определение энтропии неприменимо. В этом пункте я, разумеется, полностью согласен с Оппом и Бертраном. Мои замечания по поводу энтропии газа (стр. 512), не находящегося в состоянии равновесия, относятся лишь к тому случаю, когда мы можем говорить о температуре и плотности газа во всех его частях. Однако, как это хорошо известно, Л. Больцман показал на основе кинетической теории газов, что даже в случае весьма интенсивного движения из теории вероятности можно вывести определение энтропии, которое будет включать в качестве специального случая также и обычное определение. Впрочем, все предположения, относящиеся к кинетической теории газов, были сознательно исключены из моего «Курса термодинамики».

4. Проф. Опп приводит (на стр. 518) «более краткое доказательство принципа возрастания энтропии, если принять суть планковского определения необратимости». Внимательное рассмотрение показывает, что это доказательство исходит из допущения, содержащегося в формулировке второго закона, которая была дана лордом Кельвиным, и что, следовательно, основное содержание того, что должно быть доказано, уже предполагается истинным с самого начала. По этой причине я не могу считать это доказательство улучшением доказательства, приводимого мною.

Этими замечаниями я ограничусь. Я, впрочем, не стал бы снова излагать свои взгляды на эти вопросы в столь пространной форме, если бы я не хотел выразить своего удовольствия по поводу того, что я нашел в статье проф. Оппа много для меня интересного и стимулирующего.

Искренне Ваш

д-р Макс Планк

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ. КРИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ*

В статье, опубликованной под вышеприведенным заглавием в настоящем журнале ¹, г-н Ф. Коген стремится доказать, что известная *H*-теорема Больцмана является необоснованной. Но на самом деле он доказывает только то, как опасно оперировать с математическими символами, не учитывая их значения. Чтобы показать это, мы рассмотрим простое дифференциальное уравнение

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\varphi^2,$$

где при $t = 0$ φ может иметь любое положительное значение. Тогда, как показывает простое рассуждение, при неограниченном возрастании t величина φ будет непрерывно убывать, асимптотически приближаясь к значению, равному нулю. Однако, согласно г-ну Ф. Когену, нужно было бы сделать совершенно другое заключение, а именно следующее: «Исходя из значения $\varphi = 0$, рассмотрим некоторое маленькое изменение этого значения, например $\varphi = \delta$, и тогда вариация $d\varphi/dt$

$$\delta \frac{d\varphi}{dt} = -\delta^2$$

станет опять-таки существенно отрицательной величиной. Поэтому, если при $\varphi = 0$ $d\varphi/dt$ исчезает, то это не может соответствовать минимуму величины φ , потому что изменение φ в сторону убывания ($\delta < 0$) делает производную $d\varphi/dt$ отрицательной; это означает, что величина φ приближается к другому минимуму». Неудовлетворительность этого умозаключения состоит, очевидно, в том, что зависимая величина φ не может неограниченно варьироваться. И точно так же недопустимо принимать вместе с г-ном Ф. Когеном такое нарушение максвелловского распределения по скоростям, при котором зависящая от этого распределения величина H убывает или остается постоянной. Ибо то, что при заданной полной энергии молекул величина H будет иметь абсолютный минимум как раз для максвелловского распределения — и только для него — может быть очень легко выведено непосредственно из уравнения $H = \int f \log f d\omega$, являющегося определением этой величины.

* *M. Planck. Phys. Z., 1909, 10, 195—196.* Перевод И. Д. Рожанского.

¹ *M. Planck. Phys. Z., 1909, 10, 138.*

Прочие выражения г-на Ф. Когена против H -теоремы основываются, в сущности, на молчаливо принимаемом допущении, что величина больцмановских «ячеек скоростей» $d\omega$ с течением времени меняется и может быть сделана сколь угодно малой. Это допущение, однако, ошибочно. Напротив, как известно, для H -теоремы, наряду с другими условиями, существенно то, что ячейки в пространстве скоростей не меняют своей величины и, кроме того, что число молекул, содержащихся в каждой отдельной ячейке, может считаться пропорциональным величине ячейки, что справедливо только тогда, когда это число либо очень велико, либо исчезающе мало.

Если г-н Ф. Коген, как это можно заключить из вступительных слов к его статье, выпустит еще продолжение к своему «критическому исследованию», то вышеизложенные замечания может быть побудят отнестись к такого рода критике с надлежащей степенью осторожности.

Берлин, 22 февраля 1909 г.

ОБ АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ ОДНОАТОМНЫХ ТЕЛ*

ВВЕДЕНИЕ

§ 1

Вопрос о величине абсолютной энтропии тела, в смысле тепловой теоремы Нернста, теснейшим образом связан с вопросом о физической структуре фазового пространства, обусловленной величиной, формой и расположением элементарной области вероятности. Ибо как только эта область известна, с помощью однозначных методов комбинаторики легко вычисляется термодинамическая целочисленная вероятность W и отсюда энтропия тела $k \ln W$. Если, к примеру, фазовое пространство содержит трижды бесконечное число элементарных областей, так что определенная элементарная область характеризуется тремя независимыми друг от друга порядковыми числами n, n', n'' , то для термодинамической характеристической функции Ψ , т. е. для взятого со знаком минус отношения свободной энергии F к температуре T , получается ¹

$$\Psi = -\frac{F}{T} = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n''=0}^{\infty} p_{nn'n''} e^{-\frac{\bar{U}_{nn'n''}}{kT}}. \quad (1)$$

Отсюда получаем выражение для энергии

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (2)$$

и для энтропии

$$S = \Psi + T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \Psi + \frac{U}{T}. \quad (3)$$

Здесь $\bar{U}_{nn'n''}$ — средняя энергия в элементарной области (n, n', n'') , а целое число p — отношение величины этой области к величине элементарной области (000).

Для определения элементарной области существуют следующие правила. Обозначим через $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ координаты положения, а через $\psi_1, \psi_2, \dots$ соответствующие им импульсные координаты фазового пространства, тогда граничные поверхности элементарной области будут определены уравнениями

$$g = nh, \quad g' = n'h, \quad g'' = n''h, \quad (4)$$

* *M. Planck. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1916, 653—667. Перевод Р. Б. Сегалю.*
¹ *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 444.*

где g, g', g'' — некоторые характеристические функции фазовых координат для структуры фазового пространства, а n, n', n'' — независимые друг от друга положительные целые числа, включая нуль.

Тогда для дифференциальной области фазового пространства имеет место соотношение

$$dG = \int_g^{g+dg} \int_{g'}^{g'+dg'} \int_{g''}^{g''+dg''} \dots d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots = d(g^f) d(g'^{f'}) d(g''^{f''}). \quad (5)$$

Здесь интегрирование простирается по всем фазовым точкам, лежащим внутри указанных границ; $f + f' + f''$ — число степеней свободы системы, из них f, f' и f'' когерентны друг с другом².

В соответствии со сказанным, элементарная область (n, n', n'') , определяемая границами $g_n, g_{n+1}, g'_{n'}, g'_{n'+1}, g''_{n''}, g''_{n''+1}$, имеет величину

$$\int_n^{n+1} \int_{n'}^{n'+1} \int_{n''}^{n''+1} dG = (g_{n+1}^f - g_n^f) (g'_{n'+1}^{f'} - g'_{n'}^{f'}) (g''_{n''+1}^{f''} - g''_{n''}^{f''}). \quad (6)$$

Поэтому величина элементарной области $(000) h^{f+f'+f''}$ и величины p и $\bar{U}$ получаются в следующем виде:

$$p_{nn'n''} = [(n+1)^f - n^f] [(n'+1)^{f'} - n'^{f'}] [(n''+1)^{f''} - n''^{f''}], \quad (7)$$

$$\bar{U}_{nn'n''} = \frac{\int_n^{n+1} \int_{n'}^{n'+1} \int_{n''}^{n''+1} U d(g^f) d(g'^{f'}) d(g''^{f''})}{p h^{f+f'+f''}}. \quad (8)$$

Эти значения, после их подстановки в (1), дают величину Ψ и все другие величины.

В основе всего этого вычисления лежит физическая гипотеза, что внутри каждой элементарной области фазовая точка могла бы иметь произвольное положение — предположение, которое я решительно хотел бы подвергнуть сомнению, так как по сравнению с ним другое предположение о том, что фазовая точка могла бы находиться только на границах элементарной области, кажется имеющим некоторое преимущество. Между тем для предлагаемого здесь исследования это противоречие, как мы увидим, играет лишь сравнительно подчиненную роль.

В качестве вводного примера определим прежде всего энтропию одного единственного атома.

² M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 441.

Часть первая
ОТДЕЛЬНЫЙ АТОМ

§ 2. Атом в прямоугольном параллелепипеде

Если точечный атом свободно движется в полном прямоугольном параллелепипеде с абсолютно упругими стенками и с длиной ребер a, b, c , то три компоненты его скорости остаются постоянными по величине, но через равномерно повторяющиеся промежутки времени они меняют свой знак на противоположный. Если m — масса атома, x_0, y_0, z_0 — начальные значения координат ($t = 0$), ξ_0, η_0, ζ_0 — соответствующие им импульсные координаты, то движение атома в течение всего времени t определяется следующими шестью уравнениями для координат соответствующей фазовой точки в шестимерном фазовом пространстве:

$$\begin{aligned} x &= \frac{a}{2} - \frac{4a}{\pi^2} \left(\cos \alpha + \frac{\cos 3\alpha}{9} + \frac{\cos 5\alpha}{25} + \dots \right), \\ y &= \frac{b}{2} - \frac{4b}{\pi^2} \left(\cos \beta + \frac{\cos 3\beta}{9} + \frac{\cos 5\beta}{25} + \dots \right), \\ z &= \frac{c}{2} - \frac{4c}{\pi^2} \left(\cos \gamma + \frac{\cos 3\gamma}{9} + \frac{\cos 5\gamma}{25} + \dots \right), \\ \xi &= m \frac{dx}{dt} = \pm \xi_0, \quad \eta = m \frac{dy}{dt} = \pm \eta_0, \quad \zeta = m \frac{dz}{dt} = \pm \zeta_0, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\xi = m \frac{dx}{dt} = \pm \xi_0, \quad \eta = m \frac{dy}{dt} = \pm \eta_0, \quad \zeta = m \frac{dz}{dt} = \pm \zeta_0, \quad (10)$$

где для краткости взято

$$\alpha = \frac{\pi}{a} \left(\frac{\xi_0 t}{m} + x_0 \right), \quad \beta = \frac{\pi}{b} \left(\frac{\eta_0 t}{m} + y_0 \right), \quad \gamma = \frac{\pi}{c} \left(\frac{\zeta_0 t}{m} + z_0 \right).$$

Для квантования фазового пространства определяющим является прежде всего утверждение, что всякая фазовая траектория на всем своем протяжении проходит внутри одной и той же элементарной области. А так как пространственные координаты атома x, y, z , как в этом можно легко убедиться из уравнения (9), со временем приближаются сколь угодно близко к любой точке, находящейся внутри параллелепипеда (не принимая во внимание некоторые частные случаи, не существенные для дальнейшего), то каждая элементарная область фазового пространства содержит все точки параллелепипеда и лишь ограниченное количество точек из области импульсных координат ξ, η, ζ . В соответствии с (5) dG распадается на три совершенно не зависящих друг от друга множителя:

$$dG = \iiint dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = dg dg' dg''.$$

Значит, три степени свободы являются некогерентными:

$$f = 1, \quad f' = 1, \quad f'' = 1$$

и

$$dg = \iint dx d\xi, \quad dg' = \iint dy d\eta, \quad dg'' = \iint dz d\zeta.$$

Следовательно, выполнив интегрирование и учитывая, что каждая элементарная область охватывает столько же положительных, сколько и отрицательных значений импульсных координат, имеем

$$g = a \cdot 2\xi, \quad g' = b \cdot 2\eta, \quad g'' = c \cdot 2\zeta. \quad (11)$$

Отсюда, согласно (7), получается $p = 1$, а согласно (8), так как энергия атома

$$u = \frac{1}{2m} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{1}{8m} \left(\frac{g^2}{a^2} + \frac{g'^2}{b^2} + \frac{g''^2}{c^2} \right),$$

получаем

$$\bar{u}_{nn'n''} = \frac{1}{h^3} \int_n^{n+1} \int_{n'}^{n'+1} \int_{n''}^{n''+1} u dg dg' dg''.$$

Значит, после интегрирования, принимая во внимание (4),

$$\bar{u}_{nn'n''} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n^2 + n + 1/3}{a^2} + \frac{n'^2 + n' + 1/3}{b^2} + \frac{n''^2 + n'' + 1/3}{c^2} \right). \quad (12)$$

Отсюда, согласно (1), для термодинамической характеристической функции получается

$$\psi = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n''=0}^{\infty} e^{\frac{-\bar{u}_{nn'n''}}{kT}}. \quad (13)$$

Удобнее всего рассмотреть оба крайних случая — высоких и низких температур.

При *высоких* температурах заметный вклад в сумму приносят только члены суммы с большими порядковыми числами n, n', n'' . В таком случае сумму можно заменить интегралом, т. е.

$$\psi = k \ln \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\bar{u}}{kT}} dn dn' dn'',$$

где вместо $\bar{u}$ подставляется выражение (12).

Используя преобразование

$$n^2 + n + \frac{1}{3} = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{12}$$

и пренебрегая исчезающе малыми членами, получим

$$\psi = k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + \ln(abc) \right\}. \quad (14)$$

Отсюда, согласно (2), энергия

$$u = \frac{3}{2} kT$$

и, согласно (3), энтропия

$$s = k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi e m k T}{h^2} + \ln(abc) \right\}, \quad (15)$$

отличающаяся от выражения для ψ только членом, содержащим e .

При *низких* температурах, наоборот, сумма (13) сводится только к первому члену, значит,

$$\psi = -\frac{1}{T} \bar{u}_{000} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{h^2}{24m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right). \quad (16)$$

Отсюда энтропия $s = 0$ и нулевая энергия, как согласно (2), так и непосредственно из (12),

$$u = \bar{u}_{000} = \frac{h^2}{24m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right). \quad (17)$$

§ 3. Атом внутри полой сферы

Если атом свободно движется внутри полой сферы радиуса R , стенки которой абсолютно упруги, то он остается длительное время в плоскости большого круга и описывает с постоянной скоростью q траекторию, состоящую целиком из одинаковых прямолинейных отрезков, образующих со стенкой сферы в месте соударения один и тот же угол α . При $\alpha = 0$ атом движется непосредственно вдоль стенки, при $\alpha = \pi/2$ он летит через центр сферы то в одну, то в другую сторону.

Из трех степеней свободы этой системы две взаимно когерентны, так как положение плоскости траектории не оказывает никакого влияния на квантование фазового пространства; следовательно,

$$f = 1, \quad f' = 2;$$

и, согласно (5),

$$dG = dg dg'^2;$$

согласно (7),

$$p = 2n' + 1;$$

согласно (8),

$$\bar{u}_{nn'} = \frac{\int_n^{n+1} \int_{n'}^{n'+1} u dg dg'^2}{(2n' + 1) h^3}; \quad (18)$$

согласно (1),

$$\psi = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} (2n' + 1) e^{-\frac{u_{nn'}}{kT}}. \quad (19)$$

Определение g и g' я выполнил в работе, которая в скором времени появится в «Annalen der Physik»³ под названием «О физической структуре фазового пространства». Здесь я позволю себе воспользоваться результатами этой работы, это тем более легко сделать, что обозначения здесь и там совершенно одинаковые. Итак,

$$\begin{aligned} g &= 2mRq (\sin \alpha - \alpha \cos \alpha), \\ g' &= 2\pi mRq \cos \alpha. \end{aligned} \quad (20)$$

Так как энергия $u = mq^2/2$ не выражается в удобном виде через g и g' , то вычисление по формуле (19) в общем случае ведет к очень сложному выражению, но оно значительно облегчается, если снова ограничиться случаями высоких или низких температур. При *высоких* температурах (больших порядковых числах n и n') $\bar{u}_{nn'}$ можно заменить значением u в произвольной точке элементарной области (nn') , а суммирование в (19) — интегрированием. Тогда, учитывая (5), (6) и (7), получается

$$\psi = k \ln \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u}{kT}} \frac{dg dg'^2}{h^3}.$$

Для выполнения этого интегрирования вместо g и g'^2 перейдем к переменным интегрирования q и α , воспользовавшись уравнениями (20) и вытекающим из них соотношением

$$dg dg'^2 = 16\pi^2 m^3 R^3 q^2 \sin^2 \alpha \cos \alpha d\alpha dq.$$

Тогда получается

$$\psi = k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + \ln \left(\frac{4}{3} R^3 \pi \right) \right\}, \quad (21)$$

и отсюда, согласно (2), энергия

$$u = \frac{3}{2} kT;$$

далее, согласно (3), энтропия

$$s = k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi e m k T}{h^2} + \ln \left(\frac{4}{3} R^3 \pi \right) \right\}. \quad (22)$$

Сравнение с (15) показывает, что при высоких температурах энтропия одного отдельного атома внутри полой сферы та же самая, что и внутри прямоугольного параллелепипеда с таким же объемом, и отсюда было бы не слишком рискованно далее заключить, что это утверждение совершенно справедливо вообще для полости любой произвольной формы.

При *низких* температурах двойная сумма в выражении (19) для ψ

³ Предположительно в т. 50 (1916 г.).

сводится к первому члену, т. е.

$$\psi = -\frac{\bar{u}_{00}}{T},$$

где нулевая энергия, согласно (18),

$$\bar{u}_{00} = \frac{1}{h^3} \int_0^h \int_0^{h^2} \frac{m}{2} q^2 dg dg'^2. \quad (23)$$

Выполнение интегрирования — дело сложное, после него видно, сравнивая с (17), что нулевая энергия существенно зависит от формы полости.

Часть вторая

БОЛЬШОЕ ЧИСЛО АТОМОВ

С ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО СОВПАДАЮЩИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

§ 4

Если мы теперь перейдем к рассмотрению большого числа N точечных атомов, то, чтобы определить структуру фазового пространства, надо прежде всего снова выяснить, какую траекторию в этом $6N$ -мерном пространстве описывает фазовая точка при движении атома. На этот вопрос нельзя ответить до того, как мы сделаем предположение относительно сил, с которыми атомы взаимодействуют друг с другом при соударениях. Поэтому мы сначала введем гипотезу, что эти силы подчиняются исключительно законам классической механики, и затем — известную гипотезу, что фазовая точка при своем движении подходит сколь угодно близко к каждой точке ее энергетической поверхности $U = \text{const}$. В таком случае элементарные области фазового пространства будут ограничены единственным видом поверхностей g , а именно поверхностями постоянной энергии

$$U = U_0, U_1, U_2, \dots, U_n, \dots$$

Следовательно, имеется только один-единственный ряд порядковых чисел n , и все $3N$ степеней свободы системы являются когерентными друг с другом.

Тогда в наших формулах $f = 3N$ и, согласно (5),

$$dG = \iiint_{U}^{U+dU} \dots d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots = d(g^{3N}). \quad (24)$$

Элементарная область (n) имеет, согласно (6) и (4), величину

$$G_{n+1} - G_n = g_{n+1}^{3N} - g_n^{3N} = [(n+1)^{3N} - n^{3N}] h^{3N}, \quad (25)$$

где

$$G_n = (nh)^{3N}. \quad (26)$$

Теперь предположим число N столь большим, чтобы в разности (25) вычитаемой величиной можно было пренебречь по сравнению с уменьшаемой, что возможно тогда и только тогда, когда

$$n \ll N, \quad (27)$$

т. е. когда в сумме (1) для характеристической функции Ψ учитываются только такие члены, порядковое число которых n имеет порядок величины, меньший, чем N . Такое предположение выполняется тем легче, чем ниже температура.

Тогда уравнение (25) переходит в

$$G_{n+1} - G_n = (n+1)^{3N} h^{3N}. \quad (28)$$

Отсюда, согласно (7), следует

$$p_n = (n+1)^{3N} \quad (29)$$

и, согласно (8), в том же приближении

$$\bar{U}_n = \frac{\int_n^{n+1} U dG}{G_{n+1} - G_n} = U_{n+1}, \quad (30)$$

т. е. средняя энергия в ограниченной поверхностями $U = U_n$ и $U = U_{n+1}$ элементарной области (n) с точностью до бесконечно малых величин равна энергии U_{n+1} . При этом U_n , согласно (24) и (26), определяется соотношением

$$G_n = \iiint_{U=0}^{U=U_n} \dots d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots = (nh)^{3N}. \quad (31)$$

Эти значения, подставленные в (1), дают характеристическую функцию тела

$$\Psi = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^{3N} e^{-\frac{U_{n+1}}{kT}} = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} n^{3N} e^{-\frac{U_n}{kT}}. \quad (32)$$

Как видно, теперь порядковые числа относятся уже не к элементарным областям, а к граничным поверхностям элементарных областей, и тем самым оправдывается замечание, высказанное в конце § 1, что здесь по существу безразлично, считать ли фазовые точки находящимися внутри

элементарной области или скапливающимися на ее границах. Вообще это будет всегда справедливо в том случае, когда речь идет об очень большом числе когерентных степеней свободы.

§ 5

В вышеприведенных вычислениях мы пользовались предположением, которое хотя и не было до сих пор нигде высказано в четкой форме, но тем не менее весьма существенно для справедливости уже выведенных формул, а именно предположением о том, что все N атомов рассматриваемого тела являются отличными друг от друга. Ибо только в этом случае каждому в микроскопическом смысле точно определенному физическому состоянию тела соответствует определенная точка в фазовом пространстве. Но если внутри тела имеются группы совершенно одинаковых атомов, то это наше предположение уже более не имеет места. Наоборот, тогда каждому определенному физическому состоянию тела соответствует некоторое большее или меньшее число физически совершенно равнозначных точек фазового пространства, так как определенная точка фазового пространства обуславливает определенные координаты и скорости для каждого в отдельности взятого атома. Значит, сколько перестановок допускают одинаковые атомы, столько же фазовых точек соответствуют одному определенному физическому состоянию. Поэтому для более удобного способа выражения я буду различать «фазовую точку» от «точки состояния».

Если из N атомов N_1, N_2, N_3 являются одинаковыми, то каждой точке состояния соответствуют $N_1! N_2! N_3! = \mathfrak{N}$ фазовых точек, и как все фазовое пространство, так и каждая элементарная область фазового пространства распадается на $\mathfrak{N}$ физически совершенно конгруэнтных участков, из которых можно выделить любой и считать его представляющим собой «пространство состояний», соответственно «область состояний». Величина такой области состояний равна $\mathfrak{N}$ -й части соответствующей фазовой области.

Теперь спрашивается, нужно ли в этом случае произвести какую-либо модификацию вышеприведенных уравнений, определяющих термодинамическую характеристическую функцию, и какую именно. Этот вопрос нельзя решить а priori, так же как и нельзя а priori вывести термодинамическую вероятность W . Для решения этого вопроса, считая построение адекватной теории возможным, надо найти такое утверждение, как можно более общее и как можно более ясное, которое приводило бы к правильным результатам во всех поддающихся проверке случаях. В этом смысле надо понимать следующее утверждение, которое, насколько я до сих пор мог видеть, полностью решает поставленную задачу.

Если из N атомов тела N_1, N_2, N_3 являются между собой неразличимыми, то уравнения (29), (30) и (32) остаются совершенно неизменными. И действительно, ведь величины p_n и $\bar{U}_n$ сохраняют свое значение независимо от того, относить ли их к фазовому объему или к объему состояний,

так как обе величины представляют собой отношения чисел, не изменяющиеся при соразмерном изменении числителей и знаменателей. Напротив, служащее для определения величины U_n уравнение (31) изменяется постольку, поскольку лежащее в его основе соотношение (26) справедливо не для фазового пространства, а для пространства состояний. Если мы в дальнейшем будем, как и прежде, относить величину области G_n к фазовому пространству, то она в случае одинаковых атомов возрастет в $\mathfrak{N}$ раз по сравнению с приведенной в (26) величиной и уравнение (31) перейдет в

$$G_n = N_1! N_2! N_3! \dots (nh)^{3N}. \quad (33)$$

В частности, для случая всех одинаковых атомов получится

$$G_n = \iiint_{U=0}^{U=U_n} \dots d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots = N! (nh)^{3N}. \quad (34)$$

§ 6

Дальнейшие вычисления мы ограничим случаем газа, состоящего из N одинаковых атомов массой m каждый. Тогда энергия, при тех же обозначениях, что и в § 2, определяется в виде

$$U = \frac{1}{2m} \sum_1^N (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2), \quad (35)$$

и граничные значения энергии U_n определяются, согласно (34), из соотношения

$$G_n = \iiint_{U=0}^{U=U_n} \dots dx_1 dy_1 dz_1 \dots d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = N! (nh)^{3N}. \quad (35a)$$

Интегрирование пространственных координат каждого атома надо производить по всему объему V газа, импульсных координат — по всем их комбинациям, которые соответствуют полной энергии газа, заключенной в пределах от 0 до U_n . Эту область интегрирования можно представить себе, в соответствии с (35), как объем шара радиусом $\sqrt{2mU_n}$ в $3N$ -мерном пространстве, который равен

$$\frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)!} (2mU_n)^{\frac{3N}{2}};$$

отсюда следует

$$V^N \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)!} (2mU_n)^{\frac{3N}{2}} = N! (nh)^{3N},$$

и, используя формулу Стирлинга и пренебрегая членами высшего порядка, получим

$$U_n = \frac{3n^2 h^2 N^{5/3}}{4\pi e^{5/3} m V^{2/3}}. \quad (36)$$

Если для краткости значения объема V , энергии U , характеристической функции Ψ , энтропии S после их деления на число атомов N обозначить соответствующими малыми буквами v , u , ψ , s и ввести число

$$\frac{h^2}{4\pi e^{5/3} m v^{2/3} k T} = \tau, \quad (37)$$

то из (32) получим характеристическую функцию

$$\psi = \frac{k}{N} \ln \sum_0^{\infty} (n e^{-\tau n^2})^{3N}; \quad (38)$$

далее, из (2) — энергию атома

$$u = 3kT\tau \frac{\sum_0^{\infty} n^2 (n e^{-\tau n^2})^{3N}}{\sum_0^{\infty} (n e^{-\tau n^2})^{3N}} \quad (39)$$

и из (3) — энтропию атома

$$s = \psi + \frac{u}{T}. \quad (40)$$

Для высоких температур ($\tau \ll 1$) везде можно считать n большим и заменить сумму в (38) (эйлеровским) интегралом; итак,

$$\psi = \frac{k}{N} \ln \int_0^{\infty} (n e^{-\tau n^2})^{3N} dn, \quad (41)$$

$$\psi = -\frac{3}{2} k \ln (2e\tau). \quad (42)$$

Этот результат можно также получить значительно более простым путем, если учесть, что вследствие большой величины N наибольший член суммы в (38), а именно член с порядковым числом $n' = 1/\sqrt{2\tau}$ (вследствие малости τ его можно рассматривать как целое число), настолько превосходит по величине все другие члены, что величина всей бесконечной суммы сводится к этому единственному члену. Тогда из (38) получается непосредственно значение (42), далее из (2) или из (39)

$$u = \frac{3}{2} k T \quad (43)$$

и, согласно (40) и (37),

$$s = -\frac{3}{2} k \ln(2\tau) = \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi e^{5/3} m v^{2/3} k T}{h^2}. \quad (44)$$

Это выражение для энтропии идеального одноатомного газа, которое отличается от полученного выше в (22) значения для энтропии отдельного атома только аддитивным членом, полностью совпадает с выражением, полученным совершенно другими способами Штерном⁴ и Тетроде⁵ и хорошо подтвержденным на опыте, тогда как Сакур⁶, первый вычисливший абсолютную энтропию газа на основе предположения о конечной элементарной области вероятности, получил значение (22).

Еще бóльшие отклонения обнаруживаются у константы энтропии в выражениях Зоммерфельда⁷ и Кеезома⁸.

Однако в последнее время Нернст, благодаря своей гипотезе о нулевом излучении, пришел к значению для энтропийной постоянной, лишь немного отличающемуся от значения Тетроде. Вычисления Нернста⁹, в противоположность расчетам Штерна и Тетроде, справедливы не только для состояния идеального газа, но и для сколь угодно низкого значения температуры. В соответствии с этими расчетами полная энергия газа, включая нулевую энергию, представляется выражением

$$\frac{U}{N} = u = \frac{3}{2} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{3}{2} h\nu, \quad (45)$$

где для краткости положено

$$\nu = \frac{h}{4\pi m v^{2/3}}. \quad (46)$$

Сравнение с найденным мною выражением (39) дает следующее. Для высоких температур выражения совпадают, что естественно. Для более низких температур нулевая энергия, согласно (39), получается равной

$$u_0 = 3kT\tau = \frac{3h^2}{4\pi e^{5/3} m v^{2/3}}, \quad (47)$$

тогда как, согласно (45),

$$u_0 = \frac{3h^2}{8\pi m v^{2/3}}, \quad (48)$$

т. е. больше в $e^{5/3}: 2 = 5,3 : 2$ раз.

⁴ O. Stern. Phys. Z., 1913, 14, 629.

⁵ H. Tetrode. Ann. Phys., 1912, 38, 434.

⁶ O. Sackur. Ann. Phys., 1911, 36, 958; 1913, 40, 67.

⁷ A. Sommerfeld. Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. 1914, S. 125.

⁸ H. Keesom. Phys. Z., 1913, 14, 665; 1914, 15, 695.

⁹ W. Nernst. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1916, 18, 83.

Если тем самым выражение (39) для энергии одноатомного газа по сравнению с выражением Нернста (45) кажется сомнительным, то при более близком рассмотрении оно оказывается уже вовсе непригодным. Ибо оно не является непрерывной функцией от τ и T , так что удельную теплоемкость отсюда вообще нельзя определить. Это можно выяснить либо непосредственным исследованием суммы (39), либо, гораздо проще, путем следующего рассуждения. Энергия газа не только в микроскопическом, но также и в макроскопическом смысле меняется с температурой скачкообразно, так как, согласно (36), скачки энергии с ростом порядкового числа n , а значит и с повышением температуры, по величине возрастают. Введенная в начале § 4 гипотеза, что соударения атомов подчиняются законам классической механики, должна поэтому рассматриваться как не соответствующая действительности. Этот результат кажется мне все-таки стоящим того, чтобы посвятить ему специальное исследование.

Часть третья

БОЛЬШОЕ ЧИСЛО АТОМОВ СО ВЗАИМНО НЕСОВПАДАЮЩИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

§ 7

После того, как во второй части этой работы была установлена несостоятельность допущения о когерентности всех степеней свободы, не остается никакого иного выхода, как считать движения атомов некогерентными. Тогда только три степени свободы каждого отдельного атома взаимно когерентны, т. е.

$$f = 3, \quad f' = 3, \quad f'' = 3, \dots$$

и вместо уравнения (35а) появляется следующее:

$$\int_0^n \int_0^{n'} \int_0^{n''} \dots dx dy dz \dots d\xi d\eta d\zeta = N! (nh)^3 (n'h)^3 \dots = \left(\frac{N}{e}\right)^N (nh)^3 (n'h)^3 \dots, \quad (49)$$

откуда для одного отдельного атома получается

$$\iiint_{g=0}^{g=g_n} dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = \frac{N}{e} g_n^3 = \frac{N}{e} (nh)^3 \quad (50)$$

и для дифференциальной области

$$\iiint_g^{g+dg} dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = \frac{N}{e} d(g^3). \quad (51)$$

Если теперь проинтегрировать здесь по пространственным и импульсным координатам, обозначив величину скорости буквой q , то получится

$$Vm^3 d\left(\frac{4}{3}\pi q^3\right) = \frac{N}{e} d(g^3),$$

или

$$q = \frac{g}{m} \left(\frac{3}{4\pi ev}\right)^{1/3}. \quad (52)$$

Точно так же $q' = \frac{g'}{m} \left(\frac{3}{4\pi ev}\right)^{1/3}$ и т. д.

Дальнейшие вычисления можно снова проделать точно таким же способом, что и ранее. Прежде всего, согласно (8), для средней энергии элементарной области $(nn'n''\dots)$ получается:

$$\bar{U}_{nn'n''} = \frac{\int_n^{n+1} \int_{n'}^{n'+1} \int_{n''}^{n''+1} \dots U d(g^3) d(g'^3) d(g''^3) \dots}{ph^{3N}}, \quad (53)$$

где, согласно (7),

$$p = [(n+1)^3 - n^3] [(n'+1)^3 - n'^3] [(n''+1)^3 - n''^3] \dots \quad (54)$$

и, согласно (35) и (52),

$$U = \frac{1}{2m} \left(\frac{3}{4\pi ev}\right)^{2/3} (g^2 + g'^2 + g''^2 + \dots). \quad (55)$$

Значит, выполнив интегрирование и учитывая границы (4), получим

$$\bar{U}_{nn'n''\dots} = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{4\pi ev}\right)^{2/3} \left[\frac{(n+1)^5 - n^5}{(n+1)^3 - n^3} + \frac{(n'+1)^5 - n'^5}{(n'+1)^3 - n'^3} + \dots \right]. \quad (56)$$

После подстановки в (1) и соответствующих сокращений это дает выражение для термодинамической характеристической функции, отнесенной к одному атому,

$$\psi = \frac{\Psi}{N} = k \ln \sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)^3 - n^3] e^{-\frac{(n+1)^5 - n^5}{(n+1)^3 - n^3} \sigma}, \quad (57)$$

где ради краткости введено

$$\sigma = \frac{3h^2}{10mkT} \left(\frac{3}{4\pi ev}\right)^{2/3}. \quad (58)$$

Для высоких температур ($\sigma \ll 1$) сумму в (57) можно записать в виде интеграла, т. е.

$$\psi = k \ln \int_0^{\infty} 3n^2 e^{-\frac{1}{2}n^2\sigma} dn,$$

и получить, учитывая (58),

$$\varphi = \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi m k T (ev)^{2/3}}{h^2}, \quad (59)$$

что в точности совпадает с (42) и со значением, полученным Тетроде.

Для низких температур ($\sigma \gg 1$), однако, из (57) получается

$$\psi = -k\sigma;$$

значит, согласно (2), нулевая энергия

$$u_0 = T^2 \frac{\partial \psi}{\partial T} = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{4\pi e v} \right)^{2/3}, \quad (60)$$

что больше значения, полученного Нернстом (48), в

$$\frac{5}{4\pi} \left(\frac{4\pi e}{3} \right)^{2/3} = 2,01$$

раз.

Для произвольных температур выполнение суммирования в (57) сначала представляет некоторую трудность, все же ее можно вскоре преодолеть, и я надеюсь, что смогу в скором времени сообщить о подходящем разложении в ряд, удобном для вычисления как удельных теплоемкостей, так и давления. Тогда вытекающие отсюда формулы явятся, насколько я вижу, единственно возможным результатом применения квантовой гипотезы к описанию термодинамического поведения одноатомного газа, плотность которого столь мала, что не надо учитывать никакую другую форму энергии, кроме кинетической энергии атомов.

АБСОЛЮТНАЯ ЭНТРОПИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА *

§ 1

В недавно опубликованном здесь сочинении ¹ П. Эренфеста и В.Тркаля «Квантотеоретический вывод [уравнения] равновесия при диссоциации и основанное на нем вычисление химических констант» развивается общий метод вычисления энтропии и химических констант газа. При этом авторы пользуются случаем, чтобы высказать свои сомнения относительно введения величины энтропии посредством соотношения

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где W обозначает определенное целое число (термодинамическую вероятность); в частности, они считают, что характер зависимости вероятности W от числа молекул N неизвестен. В заключение г-н Эренфест утверждает, что, несмотря на соответствующие усилия, он (и, предположительно, также и многие другие) оказался не в состоянии понять способ вычисления S , обоснованный в моей книге о тепловом излучении.

Если г-н Эренфест высказывается в таком смысле, то, несомненно, следует признать, что, прежде всего, этому вопросу стоит посвятить серьезное исследование, а затем также, что его разработка до настоящего времени не привела к удовлетворительному решению, т. е. к принятию либо отклонению уравнения (1). Поэтому мне хотелось бы для пользы дела привести здесь некоторые замечания. Они имеют частично общий, частично специальный характер.

§ 2

Г-н Эренфест противопоставляет уравнение (1) уравнению Больцмана

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (2)$$

Согласно последнему, в величине S остается неопределенной аддитивная постоянная, выпадающая при вычитании, тогда как из (1) получается вполне определенное значение для энтропии, которое я краткости ради назвал абсолютным, несмотря на то, что в настоящее время слово «абсолютный» пользуется некоторым недоверием. Другое различие заклю-

* *M. Planck. Ann. Phys., 1921, 66, 365—372. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *P. Ehrenfest, V. Trkal. Ann. Phys., 1921, 65, 609.*

чается в том, что вычисленная по формуле (1) энтропия S , вследствие целочисленности W , имеет нижний предел, равный нулю, тогда как при вычислении по формуле (2) энтропия S может принимать любое произвольное значение, как положительное, так и отрицательное. Следовательно, уравнение (1) по существу более специфично, чем уравнение (2), оно содержит гипотезу, в основе которой лежит введение определенной конечной элементарной области вероятности.

Итак, возможность заведомого введения в определение энтропии этой необходимой для квантовой теории гипотезы я считаю принципиальным преимуществом и использую его соответствующим образом, тогда как г-н Эренфест предлагает продолжать придерживаться больцмановской трактовки понятия энтропии. Конечно, при этом он со своей стороны вынужден ввести конечность элементарной области в виде особой гипотезы (определение « μ -веса»). Подобный подход сам по себе не вызывает, конечно, никаких возражений. Но, по моему мнению, трактовка (1) вследствие ее большей простоты может принести большую пользу и потому она предпочтительнее.

Прежде всего, те возражения, которые г-н Эренфест приводит против введения понятия абсолютной энтропии вообще, можно, как я при случае уже подчеркивал раньше, точно так же приводить против представления об энергии как о величине, определяемой для одного-единственного состояния. Ибо также и для энергии можно утверждать, что ее абсолютное значение в одном состоянии не измерятся никогда, но всегда измеряется только разность энергий в двух состояниях.

Когда, например, г-н Эренфест спрашивает: «Имеет ли смысл устанавливать разность энтропий между просто газом и удвоенным количеством газа? Посредством какого процесса можно из одного количества газа получить удвоенное количество?», то с тем же основанием можно заменить этот вопрос другим: «Имеет ли смысл устанавливать разность энергий между атомом водорода ² и излучением полости? Посредством какого процесса можно из атома водорода получить излучение полости?». В обоих случаях нет надобности, по моему мнению, ломать себе голову о значении некоторой величины для процесса, который в природе вовсе не осуществляется, но нужно довольствоваться тем, чтобы вынести суждение о пригодности этой величины в зависимости от того, совпадает ли ее вычисленное теоретически значение для всех тех процессов, которые могут наблюдаться в действительности, с измеренным значением или не совпадает.

Конечно, необходимо, чтобы величина была определена действительно однозначно, и тем самым мы приходим к следующему, еще более существенному моменту, который здесь надо обсудить.

² Энергия атома водорода, движущегося со скоростью v и имеющего массу m , как известно, равна $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

§ 3

К сожалению, г-н Эренфест не указал тех конкретных мест (одного или нескольких), в которых, по его мнению, ход вычисления энтропии S по определению (1) непонятен, так что в этом отношении мне остается только предполагать. Все же, основываясь на некоторых случайных устных и письменных высказываниях, я полагаю возможным установить некоторые опорные точки, которые позволяют мне надеяться, что в нижеследующем я отвечу по существу предъявленных мне упреков. При этом я буду совсем краток относительно всех тех моментов, по которым сразу же могу предполагать совпадение взглядов. Я ограничусь обсуждением задачи о вычислении на основе уравнения (1) энтропии идеального одноатомного газа, состоящего из N одинаковых атомов, считая, что здесь этого вполне достаточно³.

Термодинамическая вероятность W в (1) для системы, состоящей из очень большого числа одинаковых независимых друг от друга материальных тел, имеющих по f степеней свободы, в каком-либо заданном состоянии определяется как число всех различных комбинаций системы, возможных в данном состоянии. Для вычисления числа комбинаций лучше всего представить себе отдельные тела перенумерованными и затем действовать известным, предложенным Больцманом, способом.

Из всех состояний, возможных при определенной полной энергии, то, для которого W максимальна, является в статистическом смысле стационарным состоянием, или термодинамическим состоянием равновесия. Значит, в этом состоянии энтропия определяется энергией. Если в качестве независимой переменной выбрать вместо энергии температуру, т. е. величину, обратную производной от энтропии по энергии, то для свободной энергии получится выражение, сравнительно удобное для вычислений. По существу дело сводится к тому, брать ли энтропию как функцию энергии, или свободную энергию как функцию температуры. В своих последних работах я предпочитал второй способ и делаю это также и здесь, потому что так значительно удобнее и потому что, как мне представляется, критика Эренфеста никоим образом не связана с различием в этих двух подходах.

В выражении для свободной энергии как функции температуры существенным членом является «сумма состояний»

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (3)$$

³ Описанный здесь круг идей по существу в точности совпадает с тем, который был мною предложен в «Theorie der Wärmestrahlung» (4 Aufl., 1921) и в «Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin» (1916, S. 653). Однако мои рассуждения, цитируемые г-ном Эренфестом (Wärmestrahlung, 2 Aufl., 1912), имели лишь предварительный характер, так как в них, как это также заметил г-н Эренфест, не было сделано никакой попытки связать численным соотношением величину g (называемую там элементарной областью) с квантом действия h .

в которой E — средняя энергия отдельного тела в определенной элементарной области n $2f$ -мерного фазового пространства, охватывающего все возможные состояния тела. Если, как для состояния идеального газа, можно принять элементарные области столь малыми, что сумма состояний превращается в статистический интеграл, то средней энергией в элементарной области n можно считать также энергию в какой-либо произвольной точке элементарной области n . Величина этой элементарной области равна h^f . Суммирование надо распространить по всем различным элементарным областям фазового пространства, причем порядковое число n представляет собою f -кратное бесконечное многообразие.

§ 4

Итак, чтобы на основе изложенных представлений достичь решения поставленной задачи, можно избрать два различных пути: либо вычислить свободную энергию для системы, состоящей из N одинаковых атомов газа, либо вычислить свободную энергию для системы, состоящей из очень большого числа одинаковых экземпляров или моделей N -атомного газа. Для краткости я буду первый путь называть максвелловским¹ методом, а второй — методом Больцмана — Гиббса. В максвелловском методе телами являются атомы газа, в методе Больцмана — Гиббса телами являются модели газа. Оба метода всегда приводят к правильным результатам.

По максвелловскому методу свободная энергия системы из N одинаковых друг от друга независимых атомов ($f = 3$) равна

$$F = - NkT \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}. \quad (4)$$

Здесь в сумме состояний Σ суммирование, соответственно интегрирование, распространяется по всем различным элементарным областям $(2f = 6)$ -мерного фазового пространства одного отдельного тела, т. е. одного отдельного атома (μ -пространство Эренфеста), и каждая элементарная область имеет величину

$$h^f = h^3 = dx dy dz d\xi d\eta d\zeta, \quad (5)$$

где x, y, z — координаты, ξ, η, ζ — импульсы атома, ϵ — энергия атома как функция ξ, η, ζ . Фазовое пространство атома включает в себя весь объем газа V и все значения компонент импульса от $-\infty$ до $+\infty$, порядковое число n представляет собою трехкратное бесконечное многообразие.

Итак, вычисленное таким образом выражение (4) дает свободную энергию системы из N одинаковых, друг от друга независимых атомов, каждый из которых сам по себе летает туда и сюда в особом пространстве с объемом V . Но это не есть то, что мы понимаем под словами «газ из N атомов в объеме V ». Поэтому максвелловский метод не приводит к искомому выражению для энтропии газа.

Несколько иначе обстоит дело, если максвелловский метод применять к системе покоящихся осцилляторов или ротаторов. Здесь он на самом деле дает энтропию системы, ибо осцилляторы, соответственно ротаторы, длительное время отделены друг от друга и поэтому в любой момент времени индивидуально различимы.

§ 5

Теперь воспользуемся методом Больцмана — Гиббса и рассмотрим систему из очень большого числа друг от друга независимых тел, каждое из которых представляет собой модель газа, состоящего из N одинаковых атомов ($f = 3N$). Тогда искомая свободная энергия равна средней энергии одного-единственного тела:

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (6)$$

Здесь в сумме состояний $\sum$ суммирование, соответственно интегрирование, распространяется по всем различным элементарным областям $(2f = 6N)$ -мерного фазового пространства одного отдельного тела, т. е. модели газа (γ -пространство Эренфеста), и каждая элементарная область имеет величину

$$h^f = h^{3N} = dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \dots dx_N dy_N dz_N d\xi_N d\eta_N d\zeta_N.$$

Величина E_n есть энергия модели газа как функция от $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N$; порядковое число n представляет собою $3N$ -кратное многообразие.

Если теперь выполнить суммирование так, чтобы проинтегрировать по координатам и импульсам каждого отдельного атома газа, то каждая элементарная область модели газа получится не один, а $N!$ раз, потому что вследствие одинаковости атомов каждые два состояния модели, отличающиеся только тем, что два или больше атомов обменялись своими координатами и импульсами, являются в физическом отношении совершенно идентичными («звезда» в γ -пространстве Эренфеста). Но так как в сумму состояний каждая элементарная область модели должна входить только один раз, то надо вычисленный таким образом $6N$ -кратный интеграл разделить еще на $N!$, чтобы получить правильное значение суммы, а затем из (6) — искомую свободную энергию газа.

Значит, деление на $N!$ обосновывается не тем, что впоследствии в уравнении (6) что-то изменилось, но оно оказывается необходимым тогда и только тогда, когда вместо того, чтобы суммировать по всем различным элементарным областям тела (а именно модели газа), как это предполагалось вначале, суммируют по всем элементарным областям каждого атома в отдельности.

Для того случая, когда одинаковы не все N атомов модели газа, а имеются только группы с $N_1, N_2, N_3, \dots$ одинаковыми атомами, то, как

легко видеть, $6N$ -кратный интеграл состояний надо делить не на $N!$, а на $N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \dots$. Для случая исключительно разнородных атомов деление вообще отпадает.

Подытоживая, можно сказать: необходимость деления $6N$ -кратного интеграла состояний на $N!$ обусловлена особым свойством рассматриваемого тела, деление должно производиться всякий раз в том случае, когда тело обладает некоторой симметрией. Тогда в применении к многоатомным молекулам сразу получается также введенное г-ном Эренфестом деление на числа симметрии σ .

§ 6

Считающееся здесь необходимым полное отождествление всех состояний газа, отличающихся только перестановкой одинаковых атомов, не противоречит способу вычисления вероятности, при котором подсчет числа перестановок становится возможным все же благодаря тому, что одинаковые тела делаются заметно отличающимися друг от друга путем их нумерации. Ибо вычисление вероятности системы тел вовсе не имеет ничего общего со свойствами одного отдельного тела. При подсчете числа комбинаций индивидуально различными и поэтому поддающимися нумерации являются тела, т. е. в рассмотренном выше случае модели газа, но не атомы отдельной модели.

Возможно, я не очень ошибусь, если выскажу предположение, что путаница такого рода могла бы посеять у г-на Эренфеста сомнения в правильности вычисления энтропии, вытекающего с неизбежностью из уравнения (1). Но если это предположение не оправдано, то я, по крайней мере, надеюсь посредством приведенных выше замечаний способствовать углублению критики и тем самым решению вопроса о том, следует ли признать уравнение (1) или же отбросить его.

О СТАТИСТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНТРОПИИ *

Недавно г-н Э. Шредингер опубликовал ¹ некоторые интересные замечания на указанную тему, в которых он, среди прочего, также подверг критическому рассмотрению развитую г-ном А. Эйнштейном ² и мною ³ теорию так называемого вырождения газа. Это побудило меня сообщить здесь, несколько раньше, чем первоначально намечалось, результаты исследований, которыми я занимался в последнее время и основное содержание которых я уже имел возможность доложить в декабре 1924 г. на гостевой лекции в университете Мюнхена. При этом я опущу все менее существенное и заодно уделю место обсуждению некоторых пунктов, затронутых Шредингером в его работе.

§ 1

Среди различных возможных статистических определений энтропии я хотел бы отдать предпочтение, при сегодняшнем состоянии наших знаний, следующему, которое, впрочем, не совпадает в точности ни с одним из четырех определений, ставших известными благодаря Шредингеру. Абсолютная энтропия физической системы, обладающей большим числом степеней свободы, при определенной энергии E есть

$$S = k \ln P, \quad (1)$$

где P — число различных стационарных состояний, которые может принимать система при энергии E .

В основе этого определения лежит, конечно, гипотеза, что в физической системе с определенной энергией имеется лишь конечное число стационарных состояний. В остальном оно не зависит от свойств системы (система осцилляторов, кристалл, газ, раствор). Его главное преимущество заключается в том, что оно по своей сути не содержит понятия вероятности и связанного с ним произвола, сводя проблему вычисления энтропии к другой самостоятельной физической проблеме, а именно к проблеме кван-

* *M. Planck. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1925, 442—451. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *E. Schrödinger. Ibid., 1925.*

² *A. Einstein. Ibid., 1924, p. 261; 1925, p. 3, 18.*

³ *M. Planck. Ibid., 1925, p. 49.*

тования происходящих в системе процессов. Оно отличается от всех других существовавших до сих пор определений тем, что дает энтропию системы непосредственно, а не только путем рассмотрения отдельных частей (молекул), из которых система состоит. В последнем случае легко возникает опасность, что взаимодействия между частями системы не будут учтены должным образом.

Прежде чем говорить о следствиях, вытекающих из определения (1), я хотел бы указать на его тесную связь с определением свободной энергии F , использованным мною в последней моей работе:

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где сумма состояний Σ [статистическая сумма] охватывает все различные стационарные состояния, которые вообще может принимать система.

Если члены суммы расположить в порядке [возрастания] значения энергии E соответствующих стационарных состояний, то каждому значению E будет соответствовать определенное число P членов суммы, которые все вместе дают вклад в сумму состояний, равный

$$P e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (3)$$

Это выражение имеет при определенном значении E максимум, величина которого по сравнению с его шириной, вследствие большого числа степеней свободы системы, столь огромна, что из всей суммы для логарифма существенным оказывается только этот единственный член. Если именно этот член мы обозначим формулой (3), то, согласно (2), свободная энергия будет

$$F = -kT \ln (P e^{-\frac{E}{kT}}) = -kT \ln P + E,$$

и это соотношение, при сравнении с термодинамическим уравнением

$$F = -TS + E, \quad (4)$$

дает уравнение (1).

Каким образом, наоборот, перейти от определения (1) к уравнению (2) — мы выясним в дальнейшем (§ 6).

§ 2

Применяя определение (1) к некоторой системе, прежде всего следует различать, состоит ли система из большого числа совершенно отдельных и потому независимых друг от друга одинаковых элементов (молекул, осцилляторов) или это не имеет места. Я считаю, что пренебрежение этим обстоятельством ведет к целому ряду неоднозначностей и недоразумений. Ибо существуют утверждения, справедливые только для первого, частного случая, но в более общем случае не имеющие никакого смысла.

Мы начнем с рассмотрения первого случая и вначале займемся частным примером его. Пожалуй, простейшим будет предположение, что N одинаковых друг от друга независимых элементов системы есть гармонические осцилляторы с частотой ν , расположенные на достаточно большом удалении друг от друга, и каждый из них может обладать энергией

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Тогда полная энергия системы E также является целым кратным от $h\nu$:

$$E = Rh\nu, \quad (5)$$

и полное число различных состояний, которые может принимать система с энергией E , равно числу способов, которыми энергия E может распределяться среди N осцилляторов; значит,

$$P = \frac{(N + R - 1)!}{R! (N - 1)!} = \frac{(N + R)^{N+R}}{R^R N^N}, \quad (6)$$

и, следовательно, согласно (1) и (5), энтропия

$$S = kN \left\{ \left(1 + \frac{E}{Nh\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{Nh\nu} \right) - \frac{E}{Nh\nu} \ln \frac{E}{Nh\nu} \right\}. \quad (7)$$

Число P различных возможных состояний системы с энергией E можно, в свою очередь, разделить на части, если так сгруппировать состояния, чтобы выделять в особую группу все те состояния, в которых содержится одно и то же число осцилляторов $N_n (\geq 1)$, обладающих определенной энергией ε_n . Тогда каждой такой группе соответствует определенный «закон распределения», описываемый уравнением вида

$$N_n = f(\varepsilon_n),$$

где

$$\sum_{n=0}^{\infty} N_n = N \quad \text{и} \quad \sum N_n \varepsilon_n = E. \quad (8)$$

Число состояний, принадлежащих к одному определенному закону распределения, равно

$$\frac{N!}{\prod_n N_n!} = \prod_n \left(\frac{N}{N_n} \right)^{N_n}. \quad (9)$$

Это число достигает максимума P_m при частном законе распределения

$$N_n = N\alpha e^{-\beta\varepsilon_n}, \quad (10)$$

где α и β получаются из уравнений (8); и этот максимум настолько крутой, что в выражении для энтропии (1) вместо P можно также подставить P_m :

$$S = k \ln P_m, \quad (11)$$

что можно проверить непосредственно. Это означает, что, не совершая заметной ошибки, из всех возможных способов распределения энергии E

по N осцилляторам можно отбросить все те, которые не принадлежат к закону распределения (10).

Следовательно, при распределении энергии E по N осцилляторам мы должны говорить не только об определенном числе всех возможных распределений, но и о вполне определенном законе распределения, выражаемом формулой (10). Другие законы распределения фактически совсем не рассматриваются, так как имеется слишком мало состояний, относящихся к ним.

Если ввести абсолютную температуру посредством соотношения

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}, \quad (12)$$

то получится

$$T = \frac{1}{k\beta}, \quad (13)$$

и «числа распределения» для тех осцилляторов, которые обладают энергией ε_n , будут:

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}. \quad (14)$$

Чем меньше энергия ε_n , тем чаще она встречается.

§ 3

Основываясь на результате, что при вычислении энтропии по формуле (1) полное число состояний, которыми осуществляется система с энергией E , может быть заменено числом P_m тех состояний, которые соответствуют наиболее часто встречающемуся распределению энергии между N элементами системы, мы могли бы легко перейти к общему случаю, когда энергия ε_n , которой обладает осциллятор, не является в точности целым кратным некоторой определенной энергии. Также и в этом случае из максимума для выражения (9) при вспомогательных условиях (8) известным способом получается закон распределения (10) с числами распределения (14).

§ 4

В основу предшествующего рассмотрения было положено предположение о том, что каждый в отдельности из N одинаковых, друг от друга не зависящих элементов системы обладает одной-единственной степенью свободы и что, следовательно, различным состояниям, в которых может находиться элемент, соответствуют исключительно различные энергии. Иначе обстоит дело, когда каждый отдельный элемент обладает несколь-

кими степенями свободы. Ибо тогда может случиться, что различным возможным состояниям элемента соответствует одна и та же энергия ϵ_n , или, как еще можно сказать, что определенная энергия ϵ_n может распределиться различными способами внутри элемента.

Итак, теперь мы предположим, что имеется P_n различных состояний элемента, обладающих одинаковой энергией ϵ_n , или что энергия ϵ_n может распределиться внутри элемента P_n различными способами. О том, чем отличаются эти состояния, так же как и вообще о характере различных степеней свободы элемента, мы не делаем никаких определенных предположений, в частности и о том, являются ли степени свободы однородными или нет.

Тогда для полного описания определенного закона распределения энергии E между N элементами системы и внутри них понадобятся двойные индексы, причем $N_{np} (\geq 1)$ обозначает число таких элементов, которые содержат энергию ϵ_n при p -м ее расположении ($1 \leq p \leq P_n$).

Таким образом, число различных состояний системы, относящихся к определенному закону распределения, согласно (9), равно

$$\frac{N!}{\prod_n \prod_p N_{np}!} = \prod_n \prod_p \left(\frac{N}{N_{np}} \right)^{N_{np}}, \quad (15)$$

причем

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_p N_{np} &= \sum_n N_n = N, \\ \sum_n \sum_p N_{np} \epsilon_n &= \sum_n N_n P_n \epsilon_n = E. \end{aligned} \quad (16)$$

При чаще всего встречающемся распределении, как дает более близкое и несложное рассмотрение,

$$N_{np} = \frac{N_n}{P_n}.$$

Поэтому из (15) получается

$$\prod_n \left(\frac{P_n N}{N_n} \right)^{N_n},$$

и это число достигает максимального значения P_m при

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{P_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum P_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (17)$$

Это уравнение является обобщением уравнения (14). Затем для энтропии системы получаем

$$S = k \ln P_m = kN \ln \sum p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + \frac{E}{T},$$

откуда, после сравнения с (4), следует выражение для свободной энергии системы

$$F = -NkT \sum p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \quad (18)$$

Это же можно написать и так:

$$F = -NkT \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (19)$$

где теперь отдельные члены суммы соответствуют не различным энергиям, а всем различным состояниям одного элемента, так как к одной и той же энергии ε_n относятся p_n состояний.

Если исходить из температуры системы, а не из энергии ее E , то свободную энергию вычислять удобнее, чем энтропию.

§ 5

Согласно полученным выше результатам, закон распределения энергии по отдельным элементам системы имеет существенно различный характер, в зависимости от того, обладает ли элемент одной или несколькими степенями свободы. При одной-единственной степени свободы, согласно (14), элементы с наименьшей энергией встречаются чаще всего, однако при нескольких степенях свободы, согласно (17), число распределения для некоторого значения энергии ε_n будет обладать максимумом, который выражен тем более четко, чем больше имеется степеней свободы. Чтобы это проиллюстрировать лучше, возьмем в качестве примера простой случай. Обратимся к рассмотренной выше в § 2 системе простых периодических осцилляторов, но теперь объединим каждые f из этих осцилляторов вместе в один-единственный элемент системы, который назовем «кратным осциллятором». Итак, пусть система состоит из N таких кратных осцилляторов с f степенями свободы каждый.

Число состояний кратного осциллятора, возможных при энергии $\varepsilon_n = nh\nu$, определяется выражением, подобным (6),

$$\frac{(f+n-1)!}{n!(f-1)!} = p_n, \quad (20)$$

и отсюда для чисел распределения тех кратных осцилляторов, которые обладают энергией $\varepsilon_n = nh\nu$, согласно (17), получается

$$w_n = \frac{(f+n-1)!}{n!(f-1)!} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^f. \quad (21)$$

Чтобы найти ту энергию, которая встречается чаще всего, образуем отношение

$$\frac{w_{n+1}}{w_n} = \frac{f+n}{n+1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (22)$$

и найдем то порядковое число n , при котором это отношение становится близким к единице. Это есть то целое число n , которое ближе всего подходит к значению

$$\frac{f - e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (23)$$

Отсюда для чаще всего встречаемой энергии получается значение

$$\frac{f - e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} h\nu. \quad (24)$$

В то же время средняя энергия кратного осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n h\nu = \frac{f h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (25)$$

Значит, средняя энергия всегда несколько больше наиболее вероятной.

Для среднего квадрата флуктуации энергии получается

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} : \bar{\varepsilon}^2 = \frac{1}{f} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \quad (26)$$

§ 6

Если мы теперь перейдем к случаю, когда каждый из N подобных элементов рассматриваемой системы обладает *многими* степенями свободы произвольного рода, то закон распределения примет еще более своеобразный вид, причем те энергии, которые отличаются от средней, будут появляться с большей частотой.

Это видно, в частности, на примере системы из N кратных осцилляторов, каждый из которых имеет по f степеней свободы, рассмотренной в предыдущем параграфе. Чем больше будет f , тем больше приближается наиболее вероятная энергия (24) к средней энергии (25) и тем меньшими становятся флуктуации (26). Поэтому, не делая заметной ошибки, можно утверждать, что при распределении энергии в системе из многих одина-

ковых элементов, имеющих много степеней свободы совершенно произвольного рода, все элементы обладают одинаковой энергией, и, что, следовательно, для такой системы можно говорить во вполне определенном смысле также и о температуре и свободной энергии одного отдельного элемента. Тогда свободная энергия элемента со многими степенями свободы дается выражением (19), если отбросить в нем множитель N , и тем самым мы приходим к введенному в § 1 общему выражению (2) для свободной энергии произвольной системы со многими произвольными степенями свободы — только там стоит E вместо ε . Так как обычно удобнее исходить из температуры, а не из полной энергии, то в дальнейшем вместо определения (1) мы будем использовать определение (2).

§ 7

До сих пор мы полагали, что рассматриваемая система состоит из совершенно независимых друг от друга одинаковых элементов. Переходя теперь к более общему случаю произвольной системы со многими степенями свободы, прежде всего заметим, что если можно разложить систему на множество независимых друг от друга подсистем с большим числом степеней свободы в каждой, то свободная энергия всей системы является аддитивной суммой свободных энергий подсистем, так как каждое состояние одной подсистемы может быть скомбинировано с каждым состоянием другой подсистемы. Этим положением можно воспользоваться для определения свободной энергии твердого тела. Ибо, как показали Борн и Карман⁴, посредством введения так называемых нормальных координат становится возможным все происходящие в теле движения трактовать как наложение многих друг от друга совершенно независимых простых периодических колебаний, охватывающих весь акустический спектр вплоть до очень коротких длин волн. Если выбрать отдельные участки спектра так, чтобы они, с одной стороны, были достаточно широки и заключали в себе большое число колебаний, а с другой — достаточно узки, настолько, чтобы частоты внутри каждого интервала можно было считать приблизительно одинаковыми, то тем самым достигается возможность вычисления свободной энергии посредством рассмотренного выше метода, причем трудность заключается теперь только в вычислении количества приходящегося на каждый спектральный участок степеней свободы⁵.

§ 8

Типичным примером такой системы, которую нельзя рассматривать состоящей из одинаковых друг от друга независимых элементов, является газ. Ибо если даже, как мы примем, все молекулы газа одинаковы и не-

⁴ *M. Born, Th. Karman. Phys. Z., 1912, 13, 297.*

⁵ *P. Debye. Ann. Phys., 1912, 39, 789.*

изменяемы, их нельзя считать независимыми, потому что они оказывают друг на друга физические воздействия, проявляющиеся при соударениях. Значит, необходимые для определения свободной энергии, согласно (2), энергии всех возможных состояний газа могут быть вычислены лишь после того, как мы сначала непосредственно разрешим вопрос о числе состояний, приходящихся на вполне определенную область фазового пространства, характеризующего газ. В таком вопросе не содержится ни малейшей неоднозначности или произвола. Ведь состояние газа, состоящего из одинаковых молекул, полностью определено, если известны, во-первых, все точки пространства, в которых находится молекула, и, во-вторых, скорость молекулы. Но нет надобности знать, «которая» это молекула. Значит, если для вычисления полного числа содержащихся в фазовой области состояний просуммировать для каждой молекулы по всем рассматриваемым точкам пространства, то получим каждое состояние газа не один, а $N!$ раз.

Поэтому я не могу согласиться с тем, что, как это считает в вышеуказанном месте Шредингер, требуется еще особое положение или условие, чтобы $N!$ состояний газа, отличающихся друг от друга только различными перестановками молекул, считать одним-единственным состоянием, если только вообще за основу брать определение (1). По моему мнению, особый способ исчисления скорее с необходимостью обусловлен тем обстоятельством, что молекулы по ходу своего движения могут обмениваться своими местами и поэтому в двух различных состояниях газа являются попарно неотожествимыми, в противоположность ранее рассмотренным покоящимся осцилляторам, прочно занимающим свои места и поэтому во всех случаях остающимся всегда индивидуально различимыми.

Что же касается квантования движений молекул, то оно выполняется в случае, когда при заданной температуре и при заданном объеме газа рассматриваемая фазовая область оказывается очень протяженной (состояние идеального газа), согласно доказанному в применении к осцилляторам положению, что для системы с f степенями свободы число содержащихся в фазовой области состояний равно отношению величины соответствующего фазового объема к величине h^f . При этом вовсе нет надобности интересоваться характером движения молекул, т. е. формой фазовых ячеек h^f , так как последние могут рассматриваться как бесконечно малые. В этом случае сумма состояний (2) переходит в интеграл состояний, и для постоянной энтропии получается известное значение Штерна—Тетроде.

Более трудной окажется задача, если температура и объем будут столь малы, что практический вклад в величину суммы состояний (2) вносит лишь ограниченное число ее членов (вырождение газа). В этом случае для выполнения расчета необходимо действительно произвести квантование движений молекул. Это проблема, строгое решение которой до сих пор удастся лишь в очень редких случаях, например в случае одной-единственной молекулы, летающей туда и обратно между двумя параллельными твердыми стенками. Уже для двух молекул здесь возникают

трудности вследствие незнания единичного процесса, имеющего место при соударении, и эти трудности чудовищно возрастают, если предположить, что молекул очень много. Пока не остается ничего другого, как ввести в какой-то мере убедительный, по возможности простой подход. Подобного рода попытка уже много лет назад была предпринята Зоммерфельдом⁶. Метод, предложенный в вышеназванной моей работе, предварительный характер которого, впрочем, выражался там также в процессе приведения различных модификаций, основан на мысли, что квантование движений газа надо по возможности наиболее простым способом так свести к квантованию отдельной молекулы, чтобы в крайнем случае состояния идеального газа получалось правильное квантование. Но я полностью согласен с г-ном Шредингером в том, что этот подход ни в коей мере не является удовлетворительным и что он обязательно когда-то должен быть заменен лучшим. Он убедил меня также и в том, что в окончательной формуле для квантования средняя длина пробега молекулы будет играть существенную роль⁷.

Удастся ли таким путем найти формулу для энтропии вырожденного газа, подтверждаемую опытом, — это покажет будущее. Во всяком случае мне хотелось бы верить, что эта попытка будет сделана, прежде чем решиться на то, чтобы принять предложенное Эйнштейном представление, согласно которому, кроме тех взаимодействий между молекулами, которые обязаны их непроницновению друг в друга и силам взаимного притяжения и которые в развиваемой здесь теории несомненно найдут свое место, играет роль еще особая статистическая взаимозависимость молекул друг от друга, основанная пока что только на аналогии со световыми квантами.

В последующей статье я намерен рассмотреть несколько подробнее некоторые моменты, здесь лишь едва затронутые, среди них также и определение числа P в (1) и в (3).

⁶ A. Sommerfeld. Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Leipzig, 1914, S. 123.

⁷ Ср.: E. Schrödinger. Phys. Z., 1924, 25, 41.

НОВОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ *

Предлагается общее определение энтропии, основанное на квантовой статистике, не требующее никаких вероятностных представлений и применимое также к физической системе с малым числом степеней свободы; тем самым это определение применимо и для нетермодинамических систем. Для системы с большим числом степеней свободы оно ведет к известным формулам, что показано на нескольких простых примерах.

§ 1

Определение энтропии, о котором пойдет речь в дальнейшем, первоначально я полагал нужным установить в виде обусловленного квантовой гипотезой надлежащего развития определений Больцмана — Гиббса. Но так как в последнее время против этого высказались известные физики¹, то я счел более правильным воспользоваться обозначением, приведенным в названии статьи.

Согласно новому определению, (абсолютную) энтропию S замкнутой, следовательно, обладающей определенной энергией E системы можно представить в виде

$$S = k \ln P, \quad (1)$$

где P — число таких стационарных состояний, энергия которых не превосходит величину E .

В основе этого определения, само собой разумеется, лежит гипотеза о том, что физическая система в пределах определенного конечного энергетического интервала может принимать только конечное число стационарных состояний. По сравнению с употреблявшимся до сих пор определением абсолютной энтропии новое определение обладает тем преимуществом, что оно не зависит от каких-либо вероятностных представлений и от произвола, который всегда сопутствует установлению «равновероятных» состояний. В качестве примера такого произвола назовем следующий. Согласно теории Больцмана, для газа, состоящего из одинаковых молекул, равновероятные состояния получаются тогда, когда каждую определенную

* *M. Planck. Z. Phys.*, 1925, 35, 49—57. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *P. Ehrenfest, V. Trkal. Ann. Phys.*, 1921, 65, 609; *E. Schrödinger. Phys. Z.*, 1924, 25, 41; *Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1925, 434.

молекулу помещать или в первую, или во вторую, или в третью и т. д. ячейку фазового пространства; согласно же теории Эйнштейна², напротив, когда каждую определенную ячейку заполнять или одной, или двумя, или тремя и т. д. молекулами. Какая из обеих этих теорий имеет преимущество, посредством определения (1) решить нельзя, именно поэтому это определение совместимо с каждой из обеих теорий. Но оно заменяет гипотетическое понятие равной вероятности однозначным методом подсчета стационарных состояний.

Другое преимущество определения (1) я усматриваю в том его свойстве, которым оно отличается от определения, данного мною ранее³, а именно в том, что оно не ограничивается системами, обладающими большим числом степеней свободы, а дает определенное значение для энтропии также для систем, имеющих сколь угодно малое число степеней свободы. Благодаря этому понятие энтропии приобретает значение, выходящее за пределы термодинамики. Ибо при малом числе степеней свободы все число P лишь умеренно велико и поэтому не является непрерывной функцией, вследствие чего служащая для определения температуры производная

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (2)$$

теряет свой смысл.

Критерием того, достаточно ли число степеней свободы, чтобы энтропия имела термодинамическое значение, может служить условие, что энергии всех состояний, дающих заметный вклад в число P , лишь немного отличаются от E , тогда как число всех состояний, энергия которых заметно отличается от E , мало по сравнению с P .

Иначе говоря, если ΔP обозначает прирост числа состояний, соответствующий приросту ΔE энергии, то должно быть возможным так выбрать ΔE , чтобы было одновременно

$$\Delta E \ll E \text{ и } \Delta P \gg P. \quad (3)$$

Примером, иллюстрирующим возможность выполнения обоих условий (3), может служить функция

$$P = E^f.$$

Тогда имеем

$$\Delta P = (E + \Delta E)^f - E^f.$$

Если даже взять теперь ΔE очень малым по сравнению с E , то, очевидно, всегда можно взять f столь большим, чтобы

$$\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)^f \gg 1,$$

и тем самым будет также выполнено второе условие (3).

² A. Einstein. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1924, 261; 1925, 3, 18.

³ M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1925, 442.

§ 2

Чтобы показать, что определение энтропии (1) для простейших систем приводит к известным и проверенным выражениям, рассмотрим в этом и в последующих параграфах частный случай, когда физическая система состоит из заданного числа N одинаковых, полностью друг от друга отделенных элементов (молекул, осцилляторов), никак друг с другом не взаимодействующих. Тогда энтропия системы легко находится, если только известны стационарные состояния одного-единственного элемента. Если в качестве первого простейшего примера элемента системы мы возьмем простой периодический осциллятор с частотой ν и с одной-единственной степенью свободы, то стационарные состояния элемента характеризуются энергией

$$\varepsilon_n = n\varepsilon_1, \quad (4)$$

где $\varepsilon_1 = h\nu$ и порядковое число $n \geq 0$, причем здесь мы не учитываем нулевую энергию.

Тогда вся энергия системы E также есть целое кратное от ε_1 :

$$E = R\varepsilon_1 \quad (R \geq 0), \quad (5)$$

и число состояний P получается в результате ответа на вопрос, каким количеством различных способов энергия $R\varepsilon_1$ или какая-либо меньшая энергия может распределяться между N осцилляторами.

Но меньшая энергия $r\varepsilon_1$ (r — целое число, меньшее чем R) между N осцилляторами распределяется

$$\frac{(N+r-1)!}{(N-1)! r!} \quad (6)$$

способами. Поэтому искомое число состояний

$$P = \sum_{r=0}^R \frac{(N+r-1)!}{(N-1)! r!}.$$

Чтобы удобнее было выполнить суммирование, воспользуемся простым искусственным приемом. Мысленно добавим к N действительно существующим осцилляторам еще один фиктивный осциллятор. Если теперь обратиться к распределению энергии E между $N+1$ осцилляторами, то число возможных способов распределения как раз равно искомому числу P . Ибо при каждом способе распределения приходящаяся на N действительных осцилляторов энергия меньше или равна E в зависимости от того, приходится ли на фиктивный осциллятор некоторая энергия или же не приходится. Значит, мы имеем

$$P = \frac{(N+R)!}{N! R!}. \quad (7)$$

Чтобы найти условие того, что энтропия имеет смысл в термодинамике, прежде всего подставим $E + \Delta E = (R+r)\varepsilon_1$, т. е. $\Delta E = r\varepsilon_1$. Тогда,

согласно (3) и (7), дело сводится к тому, можно ли указать такое целое число r , которое удовлетворяет обоим следующим неравенствам:

$$r \ll R \quad \text{и} \quad \frac{(N + R + r)!}{(R + r)!} \cdot \frac{R!}{(N + R)!} \geq 1. \quad (8)$$

Первое неравенство дает, так как r есть целое число,

$$R \geq 1. \quad (9)$$

Второе неравенство приводит к

$$r \ln \left(1 + \frac{N}{R} \right) \geq 1;$$

следовательно,

$$R \ln \left(1 + \frac{N}{R} \right) \geq 1,$$

и отсюда вытекает, если даже $\frac{N}{R}$ мало,

$$[N \geq 1.] \quad (10)$$

Таким образом, в дальнейшем мы всегда будем считать, что неравенства (9) и (10) выполнены. Тогда из (1), (5) и (7) после применения формулы Стирлинга для энтропии системы осцилляторов известным образом получается

$$S = kN \left\{ \left(1 + \frac{E}{N\epsilon_1} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\epsilon_1} \right) - \frac{E}{N\epsilon_1} \ln \frac{E}{N\epsilon_1} \right\}, \quad (11)$$

откуда, согласно (2), вытекает также зависимость энергии E от температуры T .

§ 3

Итак, мы убедились, что если условия (9) и (10) достаточно хорошо выполняются, то основной вклад в величину энтропии рассматриваемой системы осцилляторов вносят лишь такие состояния системы, энергия которых близка к E . В дальнейшем мы могли бы прочие состояния совсем не учитывать и всем учитываемым состояниям приписать энергию E . Но мы могли бы сделать еще один дальнейший шаг, установив еще одно специальное свойство состояний, определяющих величину энтропии. Для этого состояния с энергией E сгруппируем так, чтобы все те состояния системы, у которых число элементов N_n , обладающих определенной энергией ϵ_n , одно и то же ($N_n \geq 1$), объединить в особую группу. Тогда каждая такая группа соответствует определенному «закону распределения» энергии, характеризуемому уравнением вида

$$N_n = f(\epsilon_n),$$

причем

$$\sum_{n=0}^{\infty} N_n = N \quad \text{и} \quad \sum_{n=0}^{\infty} N_n \epsilon_n = E. \quad (12)$$

Число состояний, относящихся к одному какому-либо определенному закону распределения, равно

$$\frac{N!}{\prod_n N_n!} = \prod_n \left(\frac{N}{N_n} \right)^{N_n}. \quad (13)$$

Из всех законов распределения (для всех состояний, обладающих энергией E), чаще всего появляется тот, которому соответствует максимум P_m числа (13) при дополнительных условиях (12). Этот максимум достигается для частного закона распределения

$$N_n = \alpha e^{-\beta \epsilon_n}, \quad (14)$$

где α и β находятся из обоих уравнений (12).

Этот максимум такой узкий и крутой, что, хотя, конечно, $P_m < P$, однако в выражении (1) для энтропии вместо P можно без заметной ошибки подставить также P_m :

$$S = k \ln P_m. \quad (15)$$

В справедливости этого уравнения можно убедиться, если вместо P_m подставить выражение (13), затем для N_n взять выражение (14) и полученное таким образом значение S , с учетом (12), сравнить с выражением (11).

Из этого нашего рассуждения следует, что состояниям системы, заметно влияющим на величину энтропии S , надо приписать не только определенную энергию E , но также и вполне определенный закон распределения энергии, а именно закон распределения (14), так как состояния с другими законами распределения, взятые все вместе, не являются столь многочисленными, чтобы существенно повлиять на величину энтропии.

Если ввести, согласно (2), абсолютную температуру T , то получится

$$T = \frac{1}{k\beta}, \quad (16)$$

и «число распределения» для осцилляторов, обладающих энергией E_n , будет равно, в соответствии с (12) и (14),

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (17)$$

Полученные результаты сразу же можно обобщить на тот случай, когда энергия ϵ_n , которой обладает осциллятор, не является обязательно целой кратной величиной определенной энергии ϵ_1 . Ведь уравнения (12) и (13), играющие здесь существенную роль, от этого предположения совершенно не зависят. Значит, мы могли бы также в этом более общем случае выска-

затверждение, что состояниям, общее число которых, согласно (11), задает величину энтропии S , соответствует вполне определенная энергия и вполне определенный закон распределения с числами распределения (17).

С введением температуры T для энтропии системы из (15) получается

$$S = Nk \ln \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + \frac{E}{T},$$

откуда, путем сравнения с термодинамическим уравнением

$$F = -TS + E, \quad (18)$$

имеем выражение для свободной энергии системы:

$$F = -NkT \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \quad (19)$$

§ 4

В основу предыдущих рассуждений была положена предпосылка, что каждый в отдельности из N одинаковых, друг от друга независимых элементов системы обладает одной-единственной степенью свободы и что, в соответствии с этим, на различные состояния, в которых может находиться один элемент, приходятся исключительно различные энергии. Иначе будет обстоять дело, если каждый в отдельности элемент обладает *несколькими степенями свободы*. Ибо тогда может случиться, что различным состояниям элемента соответствует та же самая энергия ε_n , или, как еще можно сказать, что определенная энергия ε_n внутри элемента может распределиться по-разному.

Итак, сохраняя допущение, что N достаточно велико, предположим теперь, что имеются P_n различных состояний элемента, каждое из которых обладает той же самой энергией ε_n , или что энергия ε_n внутри элемента может распределяться различными способами. О том же, чем именно эти состояния различаются, как и о том, чем вообще отличаются различные степени свободы элемента, мы не делаем никаких ограничивающих предположений.

Тогда для полной характеристики определенного закона распределения энергии E по N элементам системы и внутри таковых требуются двойные индексы, причем N_{np} (≥ 1) обозначает число таких элементов, которые содержат энергию ε_n в p -м расположении ($1 \leq p \leq P_n$). При этом, как и прежде,

$$N_n = \sum_p N_{np} \quad (20)$$

— полное число всех тех элементов, которые обладают энергией ε_n .

Теперь число различных состояний системы, относящихся к определенному закону распределения, как и в (13), равно

$$\frac{N!}{\prod_n \prod_p N_{np}!} = \prod_n \prod_p \left(\frac{N}{N_{np}} \right)^{N_{np}}, \quad (21)$$

причем

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_p N_{np} &= \sum_n N_n = N, \\ \sum_n \sum_p N_{np} \epsilon_n &= \sum_n N_n \epsilon_n = E. \end{aligned} \quad (22)$$

Снова вычислим энтропию S системы, для чего прежде всего выясним вопрос о том законе, который наблюдается *чаще всего*, а затем число состояний P_m , соответствующее этому закону распределения, подставим в уравнение (1).

Закон распределения, появляющийся чаще всего, соответствует максимуму (21) при дополнительных условиях (22). Это дает, как и в (14),

$$N_{np} = \alpha e^{-\beta \epsilon_n}, \quad (23)$$

что не зависит от p . Поэтому, согласно (20),

$$N_{np} = \frac{N_n}{p_n},$$

т. е. все возможные распределения энергии ϵ_n внутри элемента по различным его состояниям осуществляются одинаково часто.

Далее из (21) получается

$$P_m = \prod_n \left(\frac{p_n N}{N_n} \right)^{N_n}$$

и, учитывая (22), (23) и (16),

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{p_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (24)$$

Это уравнение является обобщением уравнения (17). Соответственно выражение для свободной энергии системы тогда принимает вид

$$F = -NkT \ln \sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}. \quad (25)$$

Последнее можно записать также в виде

$$F = -NkT \ln \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (26)$$

если теперь относить отдельные члены суммы не к разным энергиям, а ко всем различным состояниям элемента, так как одной определенной энергии ε_n всегда принадлежат p_n состояний, вклады которых складываются. Благодаря этому выражение для свободной энергии также будет формально идентично предыдущему выражению (19).

Если исходить не из энергии системы E , а из ее температуры T , то удобнее вычислять свободную энергию, чем энтропию.

§ 5

Согласно полученным выше результатам, закон распределения энергии среди различных элементов системы имеет существенно различный характер в зависимости от того, имеет ли элемент одну или несколько степеней свободы. При одной-единственной степени свободы элементы с наименьшей энергией, согласно (17), встречаются чаще всего, однако при нескольких степенях свободы, согласно (24), число распределений при некотором значении энергии ε_n обладает максимумом, который выражен тем более четко, чем больше имеется степеней свободы. Чтобы это проиллюстрировать лучше, возьмем в качестве примера один простой случай. Обратимся к рассмотренной выше в § 2 системе простых периодических осцилляторов, но теперь объединим каждые f из этих осцилляторов вместе в один-единственный элемент системы, который назовем, для отличия от простого осциллятора, «кратным осциллятором». Итак, пусть система состоит из N таких кратных осцилляторов с f степенями свободы каждый.

Число состояний кратного осциллятора, возможных при энергии $\varepsilon_n = n\varepsilon_1$, определяется выражением, подобным (6),

$$\frac{(f+n-1)!}{n!(f-1)!} = p_n, \quad (27)$$

и отсюда для чисел распределения тех кратных осцилляторов, которые обладают энергией $\varepsilon_n = n\varepsilon_1$, согласно (24), получается

$$w_n = \frac{(f+n-1)!}{n!(f-1)!} e^{-\frac{n\varepsilon_1}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}\right)^f. \quad (28)$$

Чтобы найти ту энергию, которая встречается чаще всего, образуем отношение

$$\frac{w_{n+1}}{w_n} = \frac{f+n}{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad (29)$$

и найдем то порядковое число n , при котором это отношение становится

близким к единице. Это есть то целое число n , которое ближе всего подходит к значению

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} - 1}. \quad (30)$$

Отсюда для наиболее вероятной энергии получается значение

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} - 1} \varepsilon_1. \quad (31)$$

В то же время средняя энергия кратного осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = \sum w_n n \varepsilon_1 = \frac{f \varepsilon_1}{e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} - 1}. \quad (32)$$

Значит, средняя энергия всегда несколько больше наиболее вероятной. Для среднего квадрата флуктуации энергии получается, далее,

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} / \bar{\varepsilon}^2 = \frac{\overline{\varepsilon^2}}{\bar{\varepsilon}^2} - 1 = \frac{1}{f} e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}. \quad (33)$$

§ 6

Если мы теперь перейдем к случаю, когда каждый из подобных элементов рассматриваемой системы обладает *многими* степенями свободы произвольного рода, то закон распределения примет еще более своеобразный вид, причем те энергии, которые отличаются от средней, будут появляться с большей частотой. Это видно, в частности, на примере системы из N кратных осцилляторов по f степеней свободы каждый, рассмотренной в предыдущем параграфе. Чем больше будет f , тем больше приближается наиболее вероятная энергия (31) к средней энергии (32) и тем меньшими становятся флуктуации (33)⁴. Поэтому, не делая заметной ошибки, можно утверждать, что при распределении энергии в системе из многих одинаковых элементов, имеющих много степеней свободы совершенно произвольного рода, одинаковые элементы обладают одинаковой энергией, и что, следовательно, для такой системы можно говорить во вполне определенном смысле также и о температуре и свободной энергии отдельного элемента. Тогда свободная энергия элемента со многими степенями свободы дается выражением (26), если отбросить в нем множитель N . Итак, если мы теперь энергию одного отдельно взятого из числа N эле-

⁴ Другие примеры, иллюстрирующие это положение, см.: P. Ehrenfest, Th. Ehrenfest. Enzyklopädie math. Wiss., IV, Abh. 32; Ippisch. Phys. Z., 1925, 26, 501.

мента обозначим через E , то его свободная энергия, согласно (26), получится равной

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (34)$$

где суммирование происходит по всем различным состояниям, в которых может находиться элемент. Тем самым достигнут наиболее общий вид выражения для свободной энергии произвольной системы с большим числом степеней свободы при заданной температуре.

Само собой разумеется, ничто не мешает применять уравнение (34) в качестве определения свободной энергии при заданной температуре T также и к системе с малым числом степеней свободы. Но тогда свободная энергия лишена самостоятельного физического значения, поскольку с определенной температурой T не связана какая-либо определенная энергия в соответствии с тем обстоятельством, что в подобной системе, помещенной в тепловую ванну с температурой T , происходят заметные временные флуктуации энергии — флуктуации, выражаемые законом распределения энергии (24) для достаточно большого числа идентичных экземпляров системы.

Но в дальнейшем мы всегда будем придерживаться предположения, что система обладает достаточно большим числом степеней свободы, чтобы при определенной температуре иметь также вполне определенную энергию. Это выражается в уравнении (34) в том, что в имеющейся там сумме состояний заметный вклад дают только те члены, энергия которых близка к определенному значению энергии E , тогда как все другие члены, напротив, несущественны: те, у которых большая энергия, — потому что экспоненциальная функция становится слишком мала, те, у которых меньшая энергия, — потому что их число слишком мало. Если обозначить через P число таких состояний, энергия которых приблизительно равна этому значению энергии E , то всю сумму состояний Σ можно свести к величине $P e^{-\frac{E}{kT}}$, и свободная энергия, согласно (34), будет

$$F = -kT \ln P + E,$$

что, с учетом (18), для системы с большим числом степеней свободы снова приводит к первоначальному определению (1), соответственно (15).

Так как в большинстве приложений квантовой статистики к задачам термодинамики нужно определять термодинамические свойства системы не при заданной энергии, а при заданной температуре, то, как правило, вместо выражения (1) для энтропии пользуются выражением (34) для свободной энергии. Последнее выражение имеет еще и то преимущество, что суммирование производится не в определенных пределах, а простирается до бесконечности.

§ 7

Хотя благодаря квантостатистическому определению термодинамических величин проблема их вычисления решается однозначно и просто, но выполнение расчета в большинстве случаев сталкивается со значительными трудностями, потому что задача вычисления стационарных состояний физической системы приводит к не решенному до сих пор в общем случае вопросу о квантовании процессов, происходящих в системе. Полное решение допускают лишь некоторые частные случаи, к которым относится рассмотренная в первых параграфах система независимых друг от друга осцилляторов. Обратимся теперь к обсуждению других таких частных случаев, в которых также возможно выполнение расчета. Это те случаи, в которых следующие непосредственно друг за другом члены суммы состояний отличаются столь мало, что сумма переходит в интеграл. Этим условием характеризуется граничная область, в которой законы квантовой теории переходят в законы классической теории, причем с той лишь разницей, что постоянная энтропии, остававшаяся неопределенной в классической теории, в квантовой теории обладает вполне определенным значением.

Названный граничный случай включает в себе следующее большое преимущество: для вычисления суммы состояний системы вовсе не обязательно знать стационарные состояния системы, а можно просто разделить фазовое пространство системы на отдельные ячейки величиной h^f , где f — число степеней свободы, и затем попросту пересчитать ячейки, полагая, что каждой ячейке соответствует одно стационарное состояние системы. При этом положение и форма ячейки нас вовсе не интересуют.

Все же здесь следует обратить внимание на одно обстоятельство, нуждающееся во многих случаях в особом рассмотрении, а именно в тех случаях, когда система обладает некоторой симметрией относительно своих фазовых координат. Статистическая сумма должна охватывать все состояния системы, но, конечно, каждое состояние должно в нее входить только один раз. Если, например, мы имеем дело с газом, состоящим исключительно из одинаковых молекул,двигающихся только поступательно, то возникает вопрос: следует ли, пользуясь определением (1) для вычисления энтропии газа, считать две ячейки фазового пространства газа, отличающиеся только тем, что две или больше молекул поменялись друг с другом своими фазовыми координатами (положения и импульса), единственным или двумя различными состояниями в сумме состояний. По моему мнению, которое, однако, не разделяется всеми физиками, должно иметь место, несомненно, первое. Ибо сделанное предположение об одинаковости молекул все же непосредственно указывает на то, что две такие фазовые ячейки никаким физическим признаком не отличаются друг от друга. Различие здесь весьма существенно, ибо оно выявляет, связано ли понятие энтропии системы с изменением состояния или с самим состоянием. В первом случае, конечно, при сравнении обеих фазовых

ячеек газа дело будет обстоять по-разному в зависимости от того, сохраняют ли все молекулы газа свои фазовые координаты или некоторые из молекул обменивались ими. Но если речь идет, как это предполагается в определении (1), только о состоянии как таковом, то состояние газа полностью определено, если известно, в каких местах находятся молекулы и какими скоростями они обладают; и не имеет никакого физического смысла спрашивать, «какие» это молекулы, поскольку они действительно предполагаются одинаковыми.

Этому не противоречит, что при рассмотрении в § 2 одинаковых осцилляторов состояния, отличающиеся только обменом энергией между отдельными осцилляторами, мы считали различными. Ибо при этом осцилляторы не обменивались своими положениями. Ведь они там предполагались покоящимися, полностью отделенными и независимыми друг от друга; значит, они могли быть в любой момент времени идентифицированы каждый в отдельности. В случае же молекул газа, летающих в общем пространстве, это не имеет места, если только не следить непрерывно за движением каждой из них, а смотреть на них время от времени.

Из этого рассуждения можно заключить, что если при определении статистической суммы проинтегрировать для каждой молекулы в отдельности по всем ее фазовым координатам, то получим не саму статистическую сумму, а величину, в целое число раз большую, и что поэтому вычисленный таким образом интеграл затем надо разделить на число перестановок, возможных среди одинаковых молекул газа, т. е. на $N_1!N_2!N_3!\dots$, где $N_1, N_2, N_3, \dots$ представляют собой числа молекул различных сортов. Если эту операцию не проделать, то получим не статистическую сумму газа, а статистическую сумму системы, состоящей из отдельных молекул, каждая из которых сама по себе летает в таком же по величине объеме, но пустом пространстве.

§ 8

Основываясь на вышеприведенных рассуждениях, легко установить выражения для энтропии и для свободной энергии системы, состоящей из заданных молекул. Рассмотрим, например, простейший случай идеального газа, состоящего из N одинаковых молекул массы m каждая, заключенного в объеме V и обладающего энергией E . Найдем величину энтропии этого газа. Она получается, согласно (1), из числа тех состояний газа, энергия которых не превосходит величину E . Это число, согласно рассуждениям, приведенным в § 7, определяется следующим образом:

$$P = \frac{1}{N!} \int_0^E \frac{d\sigma}{h^{3N}}, \quad (35)$$

где фазовый дифференциал равен

$$d\sigma = dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \dots dx_N dy_N dz_N d\xi_N d\eta_N d\zeta_N \quad (36)$$

и энергия —

$$E = \frac{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}{2m} + \dots + \frac{\xi_N^2 + \eta_N^2 + \zeta_N^2}{2m}. \quad (37)$$

Выполнив интегрирование, получим

$$P = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}. \quad (38)$$

Теперь, учтя требование (3), установим условие того, что N молекул образуют газ в термодинамическом смысле. Если взять $\Delta E \ll E$, то, согласно (38),

$$\Delta P = P \left(e^{\frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E}} - 1 \right),$$

и если должно быть $\Delta P \gg P$, то

$$\frac{3N}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E} \gg 1,$$

поэтому, следовательно,

$$N \gg 1.$$

Значит, если число молекул взять достаточно большим, то всегда можно применять законы термодинамики, и мы получим для энтропии, согласно (1) и (38), после применения формулы Стирлинга

$$S = kN \ln \left\{ \frac{e^{5/2} V}{h^{3N}} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \quad (39)$$

и, дифференцируя в соответствии с (2), температуру T .

Совсем другой вопрос, можно ли заменить суммирование состояний интегрированием, как это здесь сделано в (35), ибо при этом речь идет о соседних состояниях одной отдельной молекулы, и здесь не достаточно, чтобы P было очень велико; скорее должно быть

$$\sqrt[N]{P} \gg 1 \quad \text{или} \quad \frac{S}{kN} \gg 1. \quad (40)$$

Это дает, учитывая (38) или (39), условие для идеального, невырожденного состояния газа:

$$\frac{V}{h^{3N}} \left(\frac{mE}{N} \right)^{3/2} \gg 1. \quad (41)$$

Тот же самый результат можно получить посредством вычисления свободной энергии E при заданной температуре T . Если снова заменить суммирование состояний интегрированием по всем фазовым ячейкам,

то формула (34) приобретает вид

$$F = - kT \ln \left\{ \frac{1}{N!} \int \frac{d\sigma}{h^{3N}} e^{-\frac{E}{kT}} \right\}, \quad (42)$$

где теперь интеграл берется вплоть до бесконечно больших значений энергии. С учетом (36) и (37) это дает

$$F = - NkT \ln \left\{ \frac{eV}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3/2} \right\}, \quad (43)$$

в полном согласии с (37), если учесть соотношения (2) и (18).

Но интегрирование в (42) недопустимо, если логарифм уменьшается до конечного значения, т. е. если больше не выполняется условие

$$\frac{V}{h^{3N}} (mkT)^{3/2} \gg 1, \quad (44)$$

что равнозначно с условием (41).

В этом случае наступает вырождение газа, вместо интегрирования имеет место суммирование, и для его выполнения необходимы определенные предположения относительно расположения и формы фазовых ячеек, которые нельзя сформулировать, избегая произвола. Естественные предположения, относящиеся к формуле (34), мною сделаны в соответствующем месте. Окончательное решение всей проблемы вырождения газа, согласно развиваемой здесь теории, тесно связано с квантованием движения молекул. Если сохранится теория вырождения Эйнштейна, то мы сможем тогда на ее основе сделать вполне определенные однозначные заключения относительно природы этих движений.

Берлин, октябрь, 1925 г.

О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ*

§ 1

Разность потенциалов между двумя граничащими друг с другом растворами с тем же самым растворителем, так называемый диффузионный потенциал, хотя и играет в численном отношении, вообще говоря, только незначительную роль среди различных видов контактных напряжений, но представляет особый принципиальный интерес благодаря тому обстоятельству, что для ее вычисления не требуется никаких других постоянных, кроме абсолютной газовой постоянной и величины [элементарного] электрического заряда, а также подвижностей ионов. При этом, конечно, предполагается такое разбавление, при котором ионы движутся совершенно независимо друг от друга, откуда, в частности, следует, что их подвижность не зависит от их концентрации¹.

Если принять, что это условие выполнено, то в электролите с произвольно неравномерными концентрациями, как это впервые показал В. Нернст, и локальное падение потенциала и все протекание процесса диффузии во времени полностью определяются, если теорию осмотического давления Вант-Гоффа сочетать с теорией электролитической диссоциации Аррениуса и следующими из нее независимыми перемещениями ионов. А именно, каждый ион движется в зависимости от его подвижности под действием двух независимых сил: осмотической силы, обусловленной перепадом концентраций этих ионов, и электрической силы, обусловленной падением потенциала. При этом падение потенциала определяется тем, что в любой момент времени и в любом месте взаимно противоположные заряды ионов нейтрализуют друг друга, т. е. для одновалентных положительных ионов с концентрациями $c', c'', c''', \dots$ и одновалентных отрицательных ионов с концентрациями $\bar{c}', \bar{c}'', \bar{c}''', \dots$ выполняется соотношение

$$c' + c'' + c''' + \dots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \bar{c}''' + \dots = c, \quad (1)$$

где c — полная концентрация.

Если обозначить соответствующие подвижности катионов через $u', u'', u''', \dots$, а анионов — v', v'', v''' и ввести для краткости обозначения

$$\begin{aligned} u'c' + u''c'' + u'''c''' + \dots &= U, \\ v'\bar{c}' + v''\bar{c}'' + v'''\bar{c}''' + \dots &= V, \end{aligned} \quad (2)$$

* *M. Planck. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1928, 285—288. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ Ср.: *A. Bühl. Ann. Phys., 1927, 84, 211.*

то, пользуясь приведенными выше соображениями, для локального падения электрического потенциала φ в состоянии равновесия получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{U + V} \cdot \frac{\partial (U - V)}{\partial x} \quad (3)$$

(x — пространственная координата, R — газовая постоянная, T — температура, ε — заряд одного грамм-иона), откуда, зная падения концентраций, можно путем интегрирования вычислить разность потенциалов.

§ 2

Однако изложенная в таком виде теория отказывает как раз в самом интересном случае — в случае контакта двух однородных растворов. Ибо здесь падение концентрации повсюду равно нулю, тогда как концентрации непосредственно на поверхности соприкосновения претерпевают разрыв. Если сделать естественное предположение и заменить поверхность разрыва переходным слоем с малой, но конечной толщиной, то концентрации будут везде непрерывными, тогда как падения концентраций внутри слоя будут очень велики. Но в зависимости от характера принятого для отдельных видов ионов перехода будет и разность потенциалов между двумя растворами 1 и 2

$$\varphi_2 - \varphi_1 = E = \int_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx, \quad (4)$$

и чтобы получить определенное значение для E , необходимо сделать новое предположение.

Подобное предположение я ввел и пытался обосновать его путем следующих соображений. Если исходить из каких-либо свойств граничного слоя, то они, вообще говоря, очень быстро со временем изменятся. Ибо как осмотическая, так и электрическая силы внутри слоя очень велики. Поэтому очень скоро наступит квазистационарное состояние, обусловленное тем, что очень большие силы приблизительно скомпенсируют друг друга, так что возникающее вследствие их совместного действия изменение концентрации мало по сравнению с тем изменением, которое происходило бы под действием каждой силы в отдельности.

Для возникшего таким образом квазистационарного состояния из (3) получается вполне определенное значение величины E , не зависящее от толщины переходного слоя.

При этой дедукции, конечно, остается еще сомнительным скачок падения концентрации на граничных поверхностях 1 и 2 переходного слоя. Но я считаю, что возникающая отсюда ошибка имеет значительно меньший порядок величины, потому что в бесконечно тонком переходном слое влия-

ние скачка концентраций намного преобладает над влиянием скачка падения концентраций.

Для одновалентных ионов вычисление E приводит к известному трансцендентному уравнению ². Случай многовалентных ионов рассчитан К. Р. Джонсоном ³. Эта теория, кроме того, разрабатывалась еще многими авторами (Н. Бьеррум ⁴, Ж. Гийо ⁵, Дж. Гу ⁶, Е. Денина ⁷), но мне известна только одна попытка, сделанная П. Гендерсоном ⁸, заменить эту теорию лучшей.

§ 3

Гендерсон вместо введенного мною допущения использовал другое, в высшей степени простое и наглядное, предположив, что раствор в любом месте переходного слоя состоит из двух аддитивных частей — из некоторой составной части α раствора 1 и дополнительной составной части $1 - \alpha$ раствора 2. Значит,

$$c' = \alpha c'_1 + (1 - \alpha) c'_2, \quad (5)$$

$$c'' = \alpha c''_1 + (1 - \alpha) c''_2,$$

.

для всех положительных и отрицательных ионов, где α имеет то же самое значение для всех видов ионов и зависит только от пространственной координаты x . Это можно еще выразить иначе: оба раствора смешиваются как целые части благодаря простой конвекции.

Преимущество этого предположения заключается в том, что состав раствора внутри переходного слоя зависит только от одного-единственного параметра α , величина которого для первого раствора равна 1, а для второго раствора равна 0.

Для вычисления П. Гендерсон воспользовался термодинамическим, а не описанным здесь кинетическим методом. Но более тщательное рассмотрение, которое я не стану здесь приводить, показывает, что таким способом получается в точности та же самая формула для E , что и приведенная выше. При этом взаимосвязь параметра α с пространственной координатой x остается совершенно открытой. На самом деле, можно в дифференциальном уравнении (3) для ϕ и в интегральном выражении (4) для E просто заменить dx на $d\alpha$ и получить тогда, учитывая (2) и (5), для разности потенциалов

² M. Planck. Ann. Phys., 1890, 40, 561.

³ K. R. Johnson. Ann. Phys., 1904, 14, 995.

⁴ N. Bjerrum. Z. phys. Chem., 1905, 53, 428.

⁵ J. Guyot. J. Phys., 1907, 6, 530; J. Guyot, B. Brunhes. Ibid., 1908, 7, 27.

⁶ G. Gouy. J. Chim. Phys., 1916, 14, 185.

⁷ E. Denina. Gazz. chim. ital., 1926, 56, 798.

⁸ P. Henderson. Z. phys. Chem., 1907, 59, 118; 1908, 63, 325.

в самом общем виде, согласно Гендерсону,

$$E_H = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{U_1 - U_2 - V_1 + V_2}{U_1 - U_2 + V_1 - V_2} \ln \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2}, \quad (6)$$

в отличие от разности потенциалов E_P по Планку.

Формулы для E_H и E_P для некоторых частных случаев совпадают. Например, для $c_1 = c_2$

$$E_P = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1}, \quad (7)$$

что вообще отличается от E_H . Но как для $V_1 = V_2$, так и для $U_1 = U_2$ имеем $E_H = E_P$.

§ 4

Систематические измерения, сделанные недавно Паулем Ф. Бьючи⁹ с целью проверки обеих формул опытным путем, показали, что формула Гендерсона во всех исследованных случаях имеет преимущество. Все же я не считаю, что измерения Бьючи можно сопоставлять с моей формулой. Ибо последняя дает непосредственно диффузионный потенциал, исключая какую-либо конвекцию. Но в опытах Бьючи движения жидкости не только не были исключены в принципе, но даже преднамеренно создавались вследствие отказа от какого бы то ни было средства, препятствующего свободной циркуляции жидкости, например демпфирующей ваты. Кроме того, измерения выполнялись не сразу же после приведения в соприкосновение обоих растворов, а лишь спустя приблизительно час после того, как уже произошли заметные изменения разности потенциалов.

Конечно, представляло бы принципиальный интерес сравнить также обе формулы, исключив по возможности конвективные движения и таким путем отделив собственно диффузионный потенциал от дополнительного потенциала, обусловленного влиянием конвекции.

Само собою разумеется, при этом наиболее целесообразно исследовать такие случаи, для которых значения E_H и E_P как можно больше отличаются друг от друга. В выполненных Бьючи измерениях наибольшая разница между E_H и E_P имеет место для разницы потенциалов между соляной кислотой в нормальном растворе и хлористым калием в растворе, составляющем одну сотую нормального



Отсюда для комнатной температуры 18°C и для подвижностей $u' = 315$ для H^+ , $u'' = 64$ для K^+ , $v' = 65,5$ для Cl^- получается

$$E_H = 94,2 \text{ мв}, \quad E_P = 83,5 \text{ мв}.$$

⁹ P. F. Büchi. Z. Electrochemie, 1924, 30, 443.

Но можно разницу между E_H и E_R еще значительно увеличить, применяя разнородные анионы. Так, например, для комбинации соляной кислоты с ацетатом натрия



с $u'' = 43,5$ для Na^+ , $v'' = 31$ для $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ я получил следующие значения:

$$E_H = 103 \text{ мв}, \quad E_R = 85 \text{ мв}.$$

Однако разница может быть еще значительно увеличена. Конечно, вследствие сложности формулы для E_R не так легко предсказать условия для этого. Я начал систематическое исследование этого вопроса и надеюсь, что в свое время смогу сообщить о его результатах.

О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ*

Второе сообщение

§ 1

В предыдущем сообщении ¹ речь шла о принципиальном различии между формулами (одна из которых была предложена П. Гендерсоном ², а другая — мною ³) для величины разности потенциалов, возникающей между бесконечно разбавленными растворами.

Если обозначить через $c', c'', c''', \dots$ и $u', u'', u''', \dots$ концентрации и подвижности положительных ионов, а через $\bar{c}', \bar{c}'', \bar{c}''', \dots$ и $v', v'', v''', \dots$ соответствующие величины для отрицательных ионов, причем

$$c' + c'' + c''' + \dots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \bar{c}''' + \dots = c, \quad (1)$$

и ввести, для краткости,

$$\begin{aligned} u'c' + u''c'' + \dots &= U, \\ v'\bar{c}' + v''\bar{c}'' + \dots &= V, \end{aligned} \quad (2)$$

то разность потенциалов $\varphi_1 - \varphi_2 = E$ двух соприкасающихся растворов 1 и 2 по Гендерсону равна

$$E_H = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{U_1 - U_2 - V_1 + V_2}{U_1 - U_2 + V_1 - V_2} \ln \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2}, \quad (3)$$

а по Планку

$$E_P = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \xi,$$

причем

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi}. \quad (4)$$

Здесь R — абсолютная газовая постоянная, T — температура, ε — заряд одного грамм-иона, принимаемого здесь всюду одновалентным.

* *M. Planck. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1929, 9—11. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1927, 285.*

² *P. Henderson. Z. phys. Chem., 1907, 59, 118; 1908, 63, 325.*

³ *M. Planck. Ann. Phys., 1890, 40, 561.*

§ 2

Теперь, если мы хотим, основываясь на результатах опыта, решить вопрос в пользу одной из этих двух формул, то, конечно, следует рекомендовать выбрать такие концентрации двух растворов, для которых формулы дают как можно более различающиеся значения. Какими соображениями при этом надо руководствоваться, лучше всего видно, если ограничиться, как это мы здесь и делаем, простым случаем, когда каждый из обоих растворов содержит только один-единственный вид катионов и анионов. В этом случае мы имеем всего два вида катионов и анионов и получаем из (1)

$$c' + c'' = \bar{c}' + \bar{c}'' = c, \quad (5)$$

из (2)

$$\begin{aligned} U &= u'c' + u''c'', \\ V &= v'\bar{c}' + v''\bar{c}''; \end{aligned} \quad (6)$$

далее,

$$c_1'' = 0, \quad \bar{c}_1'' = 0, \quad c_2' = 0, \quad \bar{c}_2' = 0,$$

полагая, что в первом растворе содержатся только ионы, отмеченные нами одним штрихом, а во втором — только ионы, отмеченные двумя штрихами, так что

$$c_1 = c_1' = \bar{c}_1', \quad c_2 = c_2'' = \bar{c}_2'',$$

$$U_1 = u'c_1, \quad U_2 = u''c_2, \quad (7)$$

$$V_1 = v'c_1, \quad V_2 = v''c_2.$$

Таким образом, в нашем распоряжении имеется шесть констант: c_1 , c_2 , u' , u'' , v' , v'' , которые, однако, обуславливают только четырехкратное многообразие разности потенциалов E , потому что как концентрации, так и подвижности входят в формулы не в виде своих абсолютных значений, а только в виде отношений.

Для некоторых частных случаев, как, например, $u' = u''$ одновременно с $v' = v''$ или $c_1 = c_2$ одновременно с $u' = u''$ либо с $v' = v''$, значения для E_H и E_R идентичны, как это видно из (3) и (4). Значит, для предлагаемых опытов эти случаи не подходят, а надо искать, наоборот, такие случаи, которые дали бы как можно большее значение для абсолютной величины разности $E_H - E_R$. Но каким образом этого можно достичь, непосредственно не видно. Для этого формула для E_R слишком сложна. Поэтому нельзя прямо указать, надо ли, например, при $c_1 > c_2$ выбирать u' , соответственно v' , бóльшим или меньшим, чем u'' , соответственно v'' , чтобы разницу $E_H - E_R$ сделать как можно большей.

§ 3

Чтобы получить, по крайней мере, первую твердую точку опоры для ответа на поставленный вопрос, можно заняться исследованием величины E вблизи названного простейшего случая ($u' = u''$, $v' = v''$, $c_1 = c_2$). Если мы положим

$$\begin{aligned} u' &= u, & u'' &= u + \Delta u, \\ v' &= v, & v'' &= v + \Delta v, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{c_2 - c_1}{c_1} = \delta$$

и примем Δu , Δv и δ бесконечно малыми, то все выражения в уравнениях (3) и (4) в их зависимости от этих трех величин представляются в виде степенного ряда, и значения E_H и E_R можно непосредственно вычислить и сравнить между собой.

После выполнения несколько громоздкого, но элементарного расчета искомая разность получается в виде следующего выражения:

$$\begin{aligned} E_H - E_R = \frac{RT}{3\varepsilon(u+v)^3} \left\{ (\Delta v - \Delta u) \Delta u \Delta v - \right. \\ \left. - \frac{\delta}{2} [v(\Delta u)^2 - u(\Delta v)^2 + 3(u-v)\Delta u \Delta v] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда прежде всего видна справедливость сделанного ранее утверждения о том, что если две из трех величин Δu , Δv , δ равны нулю, то равна нулю и разность $E_H - E_R$. Затем легко также установить, в каком направлении и насколько увеличится разность $E_H - E_R$, если произойдет какое-либо отклонение от этого условия. Так, например, для исследованного П. Ф. Бьючи⁴ случая

$$\begin{aligned} E &= \text{HCl} | 0,01 \text{ KCl}, \\ \Delta v &= 0, \\ \Delta u &= u'' - u' = u_K - u_H < 0, \\ \delta &= \frac{c_2 - c_1}{c_1} < 0. \end{aligned}$$

Следовательно, согласно (9), $E_H - E_R > 0$, что соответствует прямому вычислению, причем одновременно видно, что знак $E_H - E_R$ определяется не разностью подвижностей Δu , а исключительно разностью концентраций.

Если кроме разных катионов в обоих растворах имеются также и разные анионы, то с помощью (9) легко судить, будут ли оба этих фактора влиять на разность $E_H - E_R$ в одинаковом или противоположном направлении.

⁴ P. F. Büchi. Z. Electrochemie, 1924, 30, 443.

§ 4

Что же касается постановки опыта, то самым целесообразным мне представляется следующий метод, так как он просто осуществим и одновременно представляет собою разновидность нулевого метода. Если имеются какие-либо два раствора 1 и 2, и из них приготовлен раствор 3 путем перемешивания произвольного количества раствора 1 с произвольным количеством другого раствора 2, то разность потенциалов

$$E = 1 | 2 | 3 | 1$$

по Гендерсону равна нулю, по Планку же, вообще говоря, отлична от нуля, как это получается из формул (3) и (4). В настоящее время такой опыт осуществляется в Физическом институте Берлинского университета. Если он подтвердит формулу Гендерсона, как это позволяют предполагать результаты, полученные Бьючи, то тем самым будет установлен интересный факт, что при смешивании двух растворов, даже при самых больших мерах предосторожности, конвекция практически играет много бóльшую роль, чем собственно диффузия, имеющая место при покоящемся растворе.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ — БРАУНА *

§ 1

Исходя из некоторых специальных положений термохимии, Ле Шателье установил в 1884 г.¹ общий принцип, которому Ф. Браун придал через несколько лет еще более широкий смысл². Этот принцип относится к стабильному равновесию физической или химической системы, состояние которой определяется двумя параметрами, и содержит высказывание о направлении изменения второго параметра, когда первый параметр претерпевает определенное смещение под воздействием внешней силы. А именно, это изменение должно всегда происходить таким образом, чтобы оно приводило к уменьшению смещения первого параметра.

Так, например, для газа равновесное состояние определяется объемом (первый параметр) и температурой (второй параметр). Если путем уменьшения внешнего давления мы увеличим объем газа, его температура изменится в таком направлении, что его объем при этом уменьшится, т. е. газ охладится, и наоборот.

Другой пример покажет нам зависимость химического равновесия от температуры. Если мы повысим температуру химически изменчивой, находящейся в состоянии равновесия системы тел, то при этом последует химическое превращение, происходящее таким образом, что температура системы понизится, т. е. что тепло будет поглощаться, и наоборот.

В каждом из этих случаев изменение второго параметра приводит к тому результату, что его смещению дается до известной степени обратный ход, благодаря чему система снова приближается к первоначальному состоянию равновесия. В силу этого содержание принципа можно сделать более наглядным с помощью своего рода телеологического рассмотрения, если представить себе, что природа в некотором роде заинтересована в том, чтобы всеми возможными средствами сохранить первоначальное состояние равновесия. Система как бы оказывает сопротивление внешним воздействиям — она стремится по возможности ослабить последствия подобных воздействий. Таким образом, если посредством какого-либо внешнего возмущения первый параметр вытесняется из своего положения, соответствовавшего состоянию равновесия, то второй параметр, непосредственно не затронутый возмущением, приходит на помощь первому как бы из соб-

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1934, 19, 759—768. Перевод И. Д. Рожанского.

¹ *Le Chatelier. C. r. Acad. Sci.*, 1884, 99, 786.

² *F. Braun. Z. Phys. Chem.*, 1887, 1, 259.

ственного побуждения, меняясь таким образом, что действие возмущения при этом смягчается; он как бы укрепляет первый параметр в его сопротивлении внешнему воздействию³.

Путем такого толкования этот принцип приобретает более общий характер — он выявляет некоторую господствующую в природе регулирующую тенденцию, и естественно возникает вопрос, не обладает ли этот принцип каким-либо значением также и за пределами физики и химии. Действительно, уже делались попытки установить плодотворность этого принципа также для биологических и даже психологических процессов. Так, например, его связывали со способностью животных и растений приспосабливаться⁴, более того, его трактовали как физическую формулировку стремления к самосохранению⁵.

§ 2

При таком положении дел представляет интерес более тщательно исследовать вопрос о том, на каких основаниях покоится этот принцип, может ли он — и в какой мере — быть выведен из основных начал термодинамики, и не выходит ли его значение за пределы этих рамок. Прежде всего следует заметить, что приведенная выше его формулировка, которая в основном восходит к Ле Шателье и Ф. Брауну, оставляет желать лучшего. Ибо высказывание, что второй параметр изменяется в некотором определенном направлении, может иметь смысл только тогда, когда мы знаем, каким внешним условиям этот параметр подчинен. Пока об этих условиях ничего неизвестно, изменение второго параметра остается полностью неопределенным. Этот пробел невозможно заполнить путем простого замечания, что второй параметр должен быть «предоставлен самому себе». Потому что в природе никакой параметр не предоставлен самому себе, без задания каких-либо внешних условий физическая система не может быть удовлетворительным образом определена, чтобы можно было делать какие-либо заключения относительно ее поведения. Также и оба приведенные выше в качестве примеров положения — об охлаждении расширяющегося газа и о влиянии повышения температуры на химическое равновесие — нуждаются, чтобы быть строго правильными, в некотором дополнении. Увеличение объема газа должно быть адиабатическим, а повышение температуры переменной в химическом смысле системы тел должно происходить при постоянном объеме.

В общем случае необходимое уточнение условия, что второй параметр должен быть «предоставлен самому себе», следует сформулировать в том смысле, что в течение действия на первый параметр внешнего возмущения второй параметр не должен со своей стороны подвергаться какому-

³ O. D. Chwolson. Lehrbuch der Physik, Bd. III, 1905, S. 474.

⁴ Там же, стр. 476.

⁵ Ср.: S. Bergfeld, S. Feitelberg. Imago, 1929, 15, S. 291.

либо прямому воздействию и что, таким образом, действующая на него с самого начала внешняя сила, независимо от того, равняется ли она нулю или отлична от нуля, остается неизменной. Лишь при наличии этой категорической предпосылки наш принцип будет обладать определенным содержанием. И тогда этот принцип будет означать, что *смещение, испытываемое первым параметром под влиянием какого-либо действующего на него внешнего возмущения, будет всегда меньшим, если действующая на второй параметр сила остается постоянной, по сравнению с тем случаем, когда второй параметр будет насильственно удерживаться в своем первоначальном положении.*

§ 3

Теперь спросим себя: соответствует ли таким образом установленное содержание принципа природе реальной действительности? Уже неоднократно отмечалось, что это далеко не всегда имеет место. Это можно показать с помощью следующего наглядного примера.

Представим себе эластичную нить, натянутую в горизонтальном направлении между двумя точками подвески. Пусть в каких-либо двух местах этой нити завязаны узлы, и пусть каждый из этих узлов служит точкой приложения некоторой силы, могущей произвести боковое смещение соответствующего узла из первоначального в какое-то новое положение равновесия; это может быть осуществлено, например, с помощью пинцета, которым захватывают узел. Величина силы в данном случае будет соответствовать величине смещения. Так как силы, действующие на оба узла, не зависят друг от друга, мы имеем здесь систему, равновесное состояние которой зависит от двух параметров.

О чем же говорит наш принцип? Он утверждает, что смещение, испытываемое первым узлом под воздействием приложенной к нему силы, будет меньшим, если второй узел будет оставаться незатронутым, по сравнению с тем случаем, когда второй узел удерживается с помощью пинцета в своем первоначальном положении равновесия.

В действительности же, очевидно, дело обстоит прямо противоположным образом. Когда второй узел удерживается на месте, то это оказывается эквивалентным фактическому укорочению нити, а между тем очевидно, что первый узел, находящийся под действием некоторой определенной силы, будет смещен по отношению к положению равновесия тем больше, чем длиннее нить. Таким образом, в рассматриваемом примере смещение первого параметра оказывается не меньшим, а бóльшим, если второй параметр остается предоставленным самому себе по сравнению с тем случаем, когда он удерживается на месте. Выражаясь образно, мы могли бы сказать, что второй параметр не только не приходит на помощь первому, но скорее усугубляет его беду: представленную ему возможность свободно изменяться он использует не для того, чтобы уменьшить нарушение первоначального равновесия, а, наоборот, своим собственным поведением он лишь способствует усилению этого нарушения.

Из этого рассмотрения неизбежно следует вывод, что в приведенной выше формулировке наш принцип неверен. Таким образом, возникает задача — найти такую формулировку принципа, которая была бы не только однозначной, но также во всех случаях находилась бы в согласии с реальными фактами.

§ 4

Прежде всего мы попытаемся дать прямую математическую формулировку принципа. Удивительно, но такая попытка, насколько мне известно, до сих пор никем еще не предпринималась. Даже в самой основательной из всех имеющихся на эту тему работ, а именно в работе П. Эренфеста⁶, автор уклоняется от составления соответствующей формулы. Эта работа содержит целый ряд новых интересных следствий, однако в целом ее потому нельзя считать удовлетворительной, что она сознательно отказывается от попытки дать однозначную корректную формулировку принципа. Заканчивается она характерной фразой: принцип Ле Шателье не есть правило, которое можно по шаблону применять во всех случаях, наоборот, в каждом случае он оставляет открытым нечто, требующее дополнительного рассмотрения, — правильный знак неравенства.

С подобной примиренческой точкой зрения я никак не могу согласиться. Потому что дело заключается как раз в знаке неравенства, и если принцип не позволяет сделать по этому поводу однозначное заключение, то тогда, по моему мнению, он несправедливо именуется принципом. Он будет обладать ценным содержанием в том и только в том случае, когда можно будет заранее установить условия и принципы его применимости.

Итак, чтобы придать этому принципу математическую формулировку, мы обозначим, вместе с Эренфестом, оба параметра символами x_1 и x_2 , а действующие на них внешние силы, соответственно, символами y_1 и y_2 . При этом слово «сила» будет нами пониматься не в специальном механическом, но в более общем смысле, который состоит в том, что выражения $y_1 \delta x_1$ и, соответственно, $y_2 \delta x_2$ будут представлять внешнюю работу.

Теперь мы примем, что значениями внешних сил y_1 и y_2 определяется некоторое стабильное состояние равновесия данной системы, которому соответствуют определенные значения x_1 и x_2 ; таким образом, x_1 и x_2 могут рассматриваться в качестве определенных функций y_1 и y_2 . Тогда, согласно формулировке нашего принципа, приведенной в конце § 2, изменение, которому подвергнется величина x_1 под влиянием некоторого заданного изменения y_1 , будет иметь меньшую величину, когда остается постоянной y_2 , по сравнению с тем случаем, когда остается постоянной x_2 .

Итак, в первом случае

$$(\delta x_1)_I = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1,$$

⁶ P. Ehrenfest. Z. phys. Chem., 1911, 77, 227.

во втором же случае

$$(\delta x_1)_{II} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} \delta y_2,$$

причем

$$\delta y_2 = - \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{y_1} \delta y_2}. \quad (1)$$

Если $(\delta x_1)_I$ должно иметь меньшую величину, чем $(\delta x_1)_{II}$, то оба члена суммы в выражении для $(\delta x_1)_{II}$ должны иметь один и тот же знак, т. е. должно иметь место неравенство

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} \delta y_2} > 0, \quad (2)$$

или, согласно (1),

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1}} \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{y_1}}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right)_{y_2}} < 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_2} < 0, \quad (3)$$

или также

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_2} < 0. \quad (4)$$

Это и есть математическая формулировка принципа Ле Шателье и Брауна. Так как неравенство сохраняет свой смысл при перестановке индексов 1 и 2, то отсюда следует, что оба параметра могут меняться своими ролями, т. е. если второй параметр «приходит на помощь» первому, то и первый параметр также «приходит на помощь» второму.

§ 5

Будем в дальнейшем рассматривать силы y_1 и y_2 в качестве функций параметров x_1 и x_2 и в добавление к неравенству (4) напомним более симметричное неравенство

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} < 0. \quad (5)$$

Это неравенство может быть существенно упрощено в том важном случае, когда существует силовая функция, т. е. когда силы y_1 и y_2 , рассмат-

иваемые в качестве функций x_1 и x_2 , обладают потенциалом. Тогда y_1 и y_2 являются производными от потенциала по x_1 и x_2 . В этом случае оба внутренних множителя в произведении (5) оказываются равными друг другу, и в результате принцип будет выражаться следующим неравенством:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} < 0. \quad (6)$$

§ 6

Знаки обоих множителей в выражении (6) могут быть определены, если потенциал совпадает с энергией E нашей системы, т. е. если

$$\delta E = y_1 \delta x_1 + y_2 \delta x_2. \quad (7)$$

Так как энергия в состоянии стабильного равновесия обладает абсолютным минимумом, то оба дифференциальных коэффициента должны быть положительными. Но подстановка этого выражения в (6) приводит к противоречию. Следовательно, мы должны сделать следующее заключение: если параметры x_1 и x_2 таковы, что силовая функция совпадает с энергией E системы, то тогда принцип Ле Шателье — Брауна неверен. Примером этому может служить рассмотренная выше эластичная нить и вообще любая механическая система, если x_1 и x_2 означают механические смещения.

Однако, как уже было показано Эренфестом в вышеупомянутой работе, можно прийти, путем изменения выбора параметров, к другому результату. Вначале, в качестве первого параметра, вместо x_1 мы выберем величину y_1 , вторым же параметром мы по-прежнему будем считать x_2 . Для того чтобы было удобнее пользоваться приведенными выше формулами, мы обозначим величину y_1 через x'_1 , а соответствующую этому параметру «силу» через y'_1 , так что теперь независимыми переменными будут параметры x'_1 и x_2 , а соответствующими этим параметрам силами — y'_1 и y_2 .

Тогда легко можно показать, что также и в этом случае существует силовая функция F :

$$\delta F = y'_1 \delta x'_1 + y_2 \delta x_2. \quad (8)$$

А именно, если мы положим

$$x'_1 = y_1, \quad y'_1 = -x_1, \quad F = E - x_1 y_1 \quad (9)$$

так называемое «касательное преобразование»), то уравнение (8) перейдет в уравнение (7).

И вот для параметров x'_1 и x_2 с соответствующими им силами y'_1 и y_2 справедливы совершенно такие же рассуждения, которые выше были проведены для прежних параметров x_1 и x_2 с силами y_1 и y_2 . В частности,

сохраняет силу формулировка (6) нашего принципа:

$$\left(\frac{\partial y_1'}{\partial x_1'}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1'} < 0,$$

или, согласно (9),

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{y_1} > 0, \quad (10)$$

и это неравенство действительно выполняется, потому что, как мы видели, оба множителя этого произведения положительны. Таким образом, в этом случае содержащееся в принципе утверждение соответствует действительности.

Как пример рассмотрим случай, когда в качестве первого параметра выбирают температуру системы. Тогда силовой функцией будет уже не энергия E системы, а свободная энергия F , причем $x_1' = y_1$ совпадает с температурой, а $x_1 = -y_1'$ — с энтропией. К этому случаю сводятся все примеры, приводившиеся выше для подтверждения справедливости принципа⁷.

Рассмотрим, наконец, те следствия, которые получатся, если мы в качестве первого параметра выберем y_1 , а в качестве второго — y_2 . В соответствии с указанной выше процедурой мы обозначим y_2 через x_2 и будем рассматривать оба параметра x_1 и x_2 в качестве независимых переменных. Тогда, опять-таки, будет существовать некоторая силовая функция P , так что

$$\delta P' = y_1' \delta x_1' + y_2' \delta x_2', \quad (11)$$

ибо, если мы положим

$$x_1' = y_1, \quad y_1' = -x_1, \quad x_2' = y_2, \quad y_2' = -x_2, \quad (12)$$

$$P = E - x_1 y_1 - x_2 y_2,$$

то уравнение (11) перейдет в уравнение (7).

Но и для параметров x_1 и x_2 также будет справедливой формулировка (6) принципа:

$$\left(\frac{\partial y_1'}{\partial x_1'}\right)_{x_2'} \left(\frac{\partial y_2'}{\partial x_2'}\right)_{x_1'} < 0,$$

или, согласно (12),

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1} < 0.$$

Это неравенство включает в себе противоречие, поскольку оба множителя в произведении положительны. Таким образом, и в данном случае принцип оказывается неверным.

⁷ Ср.: O. D. Chwolson. Lehrbuch der Physik, Bd. III.

И для этого случая также можно привести пример. Если мы выберем в качестве первого параметра x'_1 температуру, а в качестве второго параметра x'_2 давление газа, то тогда в уравнениях (11) и (12) величина $x_1 = -y'_1$ будет означать энтропию и величина $y'_2 = -x_2$ — объем газа. Наш принцип утверждает, что при наличии притока тепла вызываемое этим притоком повышение температуры газа будет меньше, когда давление будет «предоставлено самому себе», т. е. когда объем остается постоянным по сравнению с тем случаем, когда давление остается постоянным. В действительности же дело обстоит противоположным образом.

§ 7

В целях удобного обзора полученных выше результатов мы воспользуемся, вместе с Эренфестом, разделением величин на количественные и интенсивные, которое впервые было введено в энергетике. Количественные величины — это объем, энтропия, механические перемещения, к интенсивным величинам относятся: давление, температура, механические силы. При этом найденные нами положения можно будет сформулировать следующим образом. Когда оба параметра принадлежат к одному и тому же роду величин, т. е. когда оба они являются либо количественными, либо интенсивными величинами, тогда принцип Ле Шателье и Брауна неверен, поскольку второй параметр оказывает усиливающее влияние на нарушение равновесия, находящегося под действием внешней силы первого параметра. Если же параметры принадлежат к различным родам величин, тогда названный принцип будет верен, ибо в этом случае второй параметр противодействует нарушению равновесия первого параметра и тем самым способствует возвращению системы в первоначальное равновесное состояние.

Пробелом в изложении Эренфеста является то обстоятельство, что он решительно отказывается от определения различия между количественными и интенсивными величинами, обосновывая этот отказ тем, что он не нашел такого определения в литературе и не смог сам его сформулировать. Развитые нами соображения позволяют дать такое определение: оно содержится в уравнении (7). Количественными величинами будут те параметры, силовая функция которых совпадает с энергией системы; соответствующие этим параметрам силы будут интенсивными величинами.

§ 8

Резюмируя все изложенное и возвращаясь к исходному пункту нашего рассмотрения, а именно к формулировке, данной Ле Шателье и Брауном, мы можем выразить принцип следующим образом: если стабильное равновесие физической или химической системы, состояние которой определяется двумя параметрами, нарушается вследствие воздействия некоторой силы на первый параметр, тогда при переходе в новое состояние равнове-

сия «предоставленный самому себе» второй параметр изменяется таким образом, что смещение первого параметра либо увеличивается, либо уменьшается в зависимости от того, принадлежат ли оба параметра к одному и тому же или же к различным родам величин состояния.

Отсюда, прежде всего, вытекает то обстоятельство, что принцип Ле Шателье — Брауна никоим образом не может считаться, как это часто делалось, выражением некоей универсальной тенденции, направленной на максимально возможное сохранение существующего состояния равновесия. Природа не заинтересована ни в том, чтобы сохранять существующее состояние равновесия, ни в том, чтобы его нарушить: она ведет себя индифферентно, или, лучше сказать, она ведет себя в одних случаях в первом духе, в других же — во втором.

Собственное значение принципа заключается, скорее, в другом, а именно в том, что он позволяет обнаружить родовое различие между количественными и интенсивными величинами. Таким образом, принцип можно использовать либо для того, чтобы для параметров известных родов вывести их поведение по отношению друг к другу, либо же, что в некоторых обстоятельствах также оказывается важным, установить на основе фактического поведения параметров их родовую принадлежность и тем самым более глубоко уяснить энергетические соотношения, существующие в рассматриваемой системе.

Если, таким образом, следует отбросить интерпретацию принципа как некоторой консервативной тенденции, то, с другой стороны, ничто не мешает придавать ему в известном смысле универсальный характер, тем более, что это даже напрашивается в силу общего характера приведенной выше формулировки. Действительно, в основе различения количественных и интенсивных величин лежит, по-видимому, некий глубокий дуализм, подобный тому, например, который определяет различие между кинематикой и динамикой или между веществом и силой. Поэтому представляется вполне возможным, что принцип Ле Шателье — Брауна будет иметь некоторое значение и для биологии, хотя, конечно, совсем в другом смысле, чем это предполагалось до сих пор.

ЗАМЕЧАНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕННОМ ПАРАМЕТРЕ, ПАРАМЕТРЕ ИНТЕНСИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОМ РАВНОВЕСИИ*

В июльском выпуске журнала «Physica» за этот год г-жа Т. Эренфест-Афанасьева и г-жа Г. Л. де Гааз-Лоренц предложили определение понятия «параметр интенсивности», которому они отдают предпочтение по сравнению с определением, недавно использованным мною¹. Так как в этом вопросе я отчасти придерживаюсь другого мнения, то да будет мне позволено коротко обосновать свою точку зрения.

Прежде всего нужно подчеркнуть, что при всяком определении, если отвлечься от совершенно необходимого требования корректности этого определения, существенное значение имеет лишь вопрос о его целесообразности; по этой причине и в данном случае я буду опираться лишь на соображения, связанные с целесообразностью. В этой связи я хотел бы сейчас заметить, что определение, предложенное авторами, хотя и обладает преимуществом наглядности, однако это преимущество приобретено за счет введения некоторых специальных предположений и представлений, которые представляются несколько искусственными, так как сразу не легко усмотреть, откуда они взялись и в какой мере они могут быть использованы также и для общего случая.

Но прежде всего мне не кажется целесообразным такой порядок, когда сначала предпосылается определение параметра интенсивности и затем уже, на его основе, формируется критерий стабильного равновесия, поскольку ведь понятие стабильного равновесия обладает гораздо более фундаментальным и к тому же непосредственно более ощутимым значением, чем понятие параметра интенсивности. На этом основании в указанной выше моей работе я взял, напротив, в качестве исходного пункта понятие стабильного равновесия и уже из него вывел определение параметра интенсивности. Но так как мои рассуждения по этому поводу, как я заметил, могут, к сожалению, дать повод к недоразумению, то я хотел бы изобразить их здесь в несколько более отчетливой форме.

Стабильное равновесие какой-либо системы характеризуется весьма общим образом как состояние, обладающее абсолютным минимумом энергии. Это положение, о котором я в статье² лишь кратко упомянул, считая его достаточно известным, не должно, разумеется, пониматься в том

* *M. Planck. Physica*, 1935, II, 1029—1032. Перевод И. Д. Рожанского.

¹ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1934, 19, 759.

² Там же, стр. 764.

духе, что де в стабильном равновесии энергия рассматриваемой системы обладает минимумом сама по себе. Ведь таким же образом коротко говорят о справедливости принципа сохранения энергии для какой-либо системы, отнюдь не желая этим утверждать, что энергия рассматриваемой системы остается постоянной сама по себе. Чтобы быть в состоянии применить положение о сохранении энергии, нужно вдобавок учесть еще те системы, с которыми наша система находится во взаимодействии.

Совершенно таким же образом, чтобы сформулировать условие минимальности энергии для стабильного равновесия, мы должны, кроме рассматриваемой системы, привлечь к рассмотрению еще все те находящиеся по соседству системы, которые способствуют поддержанию равновесия. Их влияние проявляется в виде определенных жестких добавочных условий, которым с самого начала должны удовлетворять некоторые параметры состояния рассматриваемой системы. Каждый подобный параметр состояния является количественной величиной, а производная по нему от энергии представляет собой соответствующую интенсивную величину.

Сказанное может быть сделано еще более понятным с помощью одного специального примера. В качестве рассматриваемой системы возьмем газ, заключенный в вертикальном цилиндре, и пусть этот газ находится в состоянии теплообмена с резервуаром теплоты, обладающим температурой T и очень большой теплоемкостью. Примем также, что сверху резервуар с газом закрыт некоторым подвижным поршнем, вес которого равен Q .

Условие стабильного равновесия газа состоит в том, что для любого изменения состояния газа величина

$$E = \varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' \quad (1)$$

обладает абсолютным минимумом, если ε — энергия газа, ε' — содержание тепла в резервуаре, ε'' — потенциальная энергия веса. Добавочные условия здесь будут иметь такой вид (по Гиббсу):

$$\partial\eta + \partial\eta' = 0, \quad \partial v = Q \cdot \partial z \quad (2)$$

(η — энтропия газа, η' — энтропия резервуара, v — объем газа, Q — поперечное сечение, z — высота поршня).

Отсюда следует, что η и v — количественные величины. Условие минимума энергии требует прежде всего выполнения следующих соотношений:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \eta}\right)_v = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_\eta = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\right)_v + \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \eta}\right)_v = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\eta + \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial v}\right)_\eta = 0. \quad (3)$$

А теперь в силу добавочных условий (2)

$$\left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \eta}\right)_v = -\left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \eta'}\right)_v = -T_0$$

и

$$\left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial v}\right)_\eta = \frac{G \partial z}{\partial v} = \frac{G}{Q}.$$

С другой стороны, имеем

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\right)_v = T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\eta = -p \quad (4)$$

(температура T и давление газа p представляют собой относящиеся к η и v интенсивные величины).

Отсюда следует, что уравнения (3) перейдут в следующие выражения:

$$T = T_0 \quad \text{и} \quad p = G/Q.$$

Кроме того, условие минимума энергии требует, если учесть, что вторые частные производные от ε' и ε'' могут не приниматься во внимание по сравнению с частными производными от ε , выполнения трех неравенств:

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2}\right)_v > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\right)_\eta > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta \partial v}\right)^2 < \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2}\right)_v \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\right)_\eta,$$

которое, как легко видеть, приводит к следующим неравенствам:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0.$$

А это известные условия для стабильного равновесия газ.

Я полагаю, что приведенные соображения лишены какой-либо неопределенности и что по этой причине восходящее к ним определение количественных и интенсивных величин представляет собой существенное дополнение к основополагающей работе П. Эренфеста³, который был первым, кто осознал и сформулировал значение этих понятий для принципа Ле Шателье — Брауна. В необходимости такого дополнения не может быть, по-видимому, никаких сомнений.

Берлин — Грюневальд, сентябрь 1935 г.

³ P. Ehrenfest. Z. phys. Chem., 1911, 77, 227.

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

О НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗЛУЧЕНИЯ *

Нижеследующая работа содержит изложение моих исследований (опубликованных под таким же названием) о значении второго начала термодинамики для явлений теплового излучения, рассматриваемых с точки зрения электромагнитной теории света.

Общепризнанно, что тепловое излучение также удовлетворяет требованиям второго начала, что, например, при обмене излучением тел с различной температурой их температуры выравниваются. И уже Г. Кирхгоф, опираясь на этот факт, смог обосновать свою теорию испускательной и поглощательной способностей тел. Поэтому успешное познание электромагнитной природы теплового излучения выдвинуло неотложную задачу: осмыслить второе начало термодинамики в его применении к тепловому излучению в чисто электромагнитном плане, а если возможно, то также и доказать его. Отправным пунктом при этом, конечно, является наше понимание явлений испускания и поглощения теплового излучения как электромагнитных процессов. Испускание тепловых лучей обусловлено излучением электромагнитных волн со стороны определенных элементарных осцилляторов, которые можно полагать находящимися в какой-то взаимосвязи с весомыми атомами излучающих тел; поглощение тепловых лучей обязано не гальваническому сопротивлению проводника или какого-то рода трению, а исключительно явлению резонанса, при котором названные осцилляторы не только излучают волны, но и сами приводятся в колебательное движение падающими на них волнами. Тем самым отсюда вытекает, что причиной затухания электрических колебаний, совершаемых осциллятором, является исключительно излучение электромагнитной энергии. Любой другой вид затухания привел бы к локальному выделению тепла (джоулева либо вследствие трения). А допустив «нагрев атома», мы не только не решили бы задачи, но, наоборот, в неизмеримое число раз приумножили бы ее трудность.

Итак, представим себе множество таких колеблющихся с определенной собственной частотой элементарных осцилляторов, находящихся в однородном изоляторе, например в вакууме, окруженном со всех сторон

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 69—122. По докладам, сделанным на заседаниях Академии наук в Берлине 4 февраля, 8 июля, 16 декабря 1897 г., 7 июля 1898 г., 18 мая 1899 г., а также на 71-м заседании Общества естествоиспытателей в Мюнхене и обработанные для «*Annalen der Physik*». Перевод Р. Б. Сегалю.

твердыми зеркальными стенками. Колеблясь, эти осцилляторы излучают волны и, следовательно, энергию, но одновременно они также благодаря резонансу селективно поглощают падающие на них волны и тем самым увеличивают свою колебательную энергию. Рассматривая этот процесс с термической точки зрения, мы видим, что, поскольку он свободен от всяких внешних воздействий, для него справедливо второе начало, т. е. изменения происходят в определенном смысле сами собой, причем энтропия всей системы непрерывно растет, и ведут в конце концов к стационарному состоянию теплового равновесия, определяемому максимумом энтропии.

Останется ли все это справедливым и в том случае, если рассматривать процесс с чисто электромагнитной точки зрения? Существует ли величина, определяемая мгновенным состоянием системы и называемая, например, электромагнитной энтропией, которая в ходе процесса непрерывно растет? С первого взгляда на этот вопрос следует ответить отрицательно, а именно по следующей причине. Изменения рассматриваемой системы определяются электромагнитными (максвелловскими) основными уравнениями и граничными условиями на зеркальных стенках и на осциллирующих резонаторах, причем какой-либо процесс трения или гальваническое сопротивление проводника исключены. Поэтому как основные уравнения, так и граничные условия для каждого возможного процесса допускают также и прямо противоположный ему процесс, ибо для каждого решения системы уравнений можно указать соответствующее противоположное решение, для которого знаки времени и также магнитной силы надо поменять на противоположные. Но тем самым, очевидно, ни в коей мере не обеспечивается требуемая принципом энтропии односторонняя направленность изменений. Видимо, нет также никаких шансов на то, чтобы путем введения новой гипотезы, находящейся вне максвелловских уравнений, наложить такое ограничение на их решения, которое привело бы ко второму началу термодинамики. Ибо, как известно, уравнения Максвелла при заданном начальном состоянии и для данных граничных условий определяют ход процесса однозначно и в течение всего времени. Все, что к ним будет добавлено, оказалось бы либо неверным, а именно в том случае, если это находится в противоречии с уравнениями Максвелла, либо излишним, если никакого такого противоречия нет.

Сколь ни простым и ясным представляется это рассуждение, все же оно имеет щель. В действительности не только возможно, но даже и существенно необходимо, наряду с уравнениями Максвелла, ввести еще особую гипотезу, если только мы вообще хотим прийти в рассматриваемой задаче к определенным результатам чисто электромагнитным путем.

Для большей наглядности я остановлюсь на одном простом и конкретном примере. Представим себе, что из сплошного спектра выделен монохроматический световой или тепловой луч, например соответствующий D -линии [натрия], имеющий постоянную интенсивность и поляризованный призмой Николя. Рассматриваемый с термической точки зрения, такой луч будет полностью определен, если, кроме чисто геометрических его

данных, мы зададим еще его плоскость поляризации, цвет и интенсивность. Но ведь известно, что абсолютно тонких линий в спектре не существует, т. е. что даже самый однородный луч занимает в спектре известный, пусть даже и очень маленький, участок. Эту неопределенность можно устранить, если кроме частоты колебаний, характеризующей цвет луча, задать еще ширину спектрального участка, занимаемого им. Вот такими данными термодинамик будет удовлетворен. Он будет ожидать (и опыт показывает, что с полным правом), что теперь полностью определены все действия, совершаемые лучом при известных заданных обстоятельствах.

Совершенно иначе выглядит дело с электродинамической точки зрения. Представим себе луч в виде электромагнитной волны, в которой электрический вектор (*die elektrische Kraft*), приблизительно перпендикулярный плоскости поляризации луча, в определенном месте является определенной функцией времени. Тогда у монохроматического луча, пусть к тому же и однородного, имеется бесчисленное множество возможностей. Ибо, если мы примем, что спектральный участок луча охватывает лишь миллионную часть видимого спектра, т. е. что интервал частот относится к самой частоте луча как $1 : 1\,000\,001$, то для частоты волны можно выбрать одну из всех частот от 510 миллиардов *гц* до частоты 510 000 000 *гц*, т. е. одну из 510 миллионов частот. Разложив электрический вектор как функцию времени (для отрезка в 1 сек) в ряд Фурье, что всегда возможно, мы сможем выявить каждую из этих 510 миллионов частот колебаний. И так как каждому простому парциальному колебанию соответствуют своя амплитуда и своя фаза, то в целом мы имеем еще удвоенные 510 миллионов неизвестных величин, для определения которых у нас есть только две величины — интенсивность луча и ширина его спектральной линии. Эти последние величины следует толковать как известные средние значения, по которым, конечно, нельзя прийти ни к каким определенным заключениям об отдельных парциальных колебаниях ряда Фурье. Измерение таких колебаний в принципе невозможно, так как [парциальные] колебания вообще не имеют никакого самостоятельного физического значения, ибо члены ряда зависят от выбора основного периода [разложения].

Но, с другой стороны, нельзя также полагать, что значения амплитуд и фаз отдельных парциальных колебаний, у которых периоды так близки друг к другу, вообще не оказывают никакого заметного влияния на воздействия, совершаемые всем лучом в целом и поддающиеся измерению. Конечно, если речь идет об измерении интенсивности всего луча в целом, то надо рассматривать только суммарное действие отдельных лучей. Но как раз в разбираемом нами случае мы имеем дело с избирательным поглощением лучей резонаторами, обладающими определенной собственной частотой. Известно, что чем меньше логарифмический декремент затухания резонатора, тем меньшие изменения частоты возбуждающей его волны вызывают достаточно заметные изменения резонансного воздействия [на волну]. На самом деле, было бы нетрудно, сохраняя неизменным цвет, спектральную ширину и интенсивность луча, так изменять амплитуды и

фазы отдельных парциальных колебаний, чтобы резонансное воздействие на этот луч одного и того же резонатора выявило самые различные и удивительные его [резонатора] свойства.

Приведенное рассуждение ведет также к неизбежному выводу, что при заданных цвете, спектральной ширине и интенсивности луча уравнений Максвелла ни в коей мере недостаточно, чтобы предсказать все измеримые воздействия луча. Наоборот, в том самом случае, в котором термодинамика требует вполне определенного результата, электромагнитная теория допускает бесконечно много возможностей. Следовательно, с точки зрения электродинамики мы вынуждены прежде всего назвать нашу задачу неполной и потому считать ее неразрешимой.

Если мы хотим прийти к согласию с электродинамикой, а также и с опытом, то это возможно только на основе новой гипотезы, не зависящей от уравнений Максвелла. Подобная гипотеза содержится в вводимом ниже (§ 9) понятии «естественного излучения». Если будет сказано, что электромагнитный луч обладает свойствами естественного излучения, то это сокращение означает: энергия луча распределяется совершенно *неравномерно* по отдельным парциальным колебаниям, из которых луч, по нашему представлению, может состоять.

Это утверждение, кажущееся вследствие своей простоты почти само собою разумеющимся, при дальнейшем рассмотрении оказывается очень важным. Прежде всего оно с необходимостью ведет, при чисто электромагнитном подходе, к закону, аналогичному второму началу термодинамики. Если мы, возвращаясь снова к рассмотренной вначале системе резонаторов, предположим, что все излучение, имеющее место в системе, всегда обладает свойствами естественного излучения, то можно ввести электромагнитную функцию состояния, которая постоянно возрастает и максимум которой, следовательно, соответствует стационарному состоянию. Поэтому можно также сказать: гипотеза о естественном излучении, имеющем место предположительно всегда и везде, содержит в себе *in ipso*¹ второе начало термодинамики в его приложении к процессам излучения, эта гипотеза является лишь другим выражением второго начала. Но ее преимущество заключается в том, что можно указать величину энтропии излучения во всех подробностях, а тем самым и итог ее изменения к определенному моменту времени, тогда как второе начало в его обычном понимании представления о времени вообще не содержит. Отождествляя электромагнитную энтропию с термодинамической энтропией, мы сразу получим электромагнитное определение температуры для теплового излучения. При этом максимум энтропии определяет тепловое равновесие, т. е. состояние стационарного теплового излучения. Спектральное распределение энергии в таком состоянии оказывается таким же, как и по закону В. Вина, выведенному другим способом и, как известно, подтвержденному

¹ В явном виде (*лат.*).

с известным приближением в последнее время экспериментальными исследованиями Ф. Пашена, а также О. Луммера и Э. Прингсхейма.

Приведенное здесь толкование второго начала термодинамики с точки зрения электродинамики оказывается близким его толкованию с точки зрения механики, если рассматривать соответствующие вопросы также и в кинетической теории газов. Как известно, и здесь также имеется часто обсуждаемое противоречие между основными уравнениями механики, являющимися полностью обратимыми, и содержанием второго начала, требующего необратимости всех действительных процессов. Но также и здесь это противоречие разрешается совершенно подобным же образом посредством введения специальной гипотезы, которая, поскольку она остается справедливой, обеспечивает все следствия из второго начала. Это, по выражению Л. Больцмана, гипотеза о «молекулярном беспорядке». Эта гипотеза необходима и достаточна для введения функции, определяемой мгновенным состоянием [системы] и постоянно возрастающей, а потому обладающей основными свойствами энтропии. Конечно, если гипотезу о молекулярном беспорядке полагать справедливой не только для начального состояния, но и для всех времен вообще, то она не сочетается с предположением о конечном числе простых атомов, заключенных в сосуде с жесткими стенками. Это обстоятельство представляет для введения второго начала в качестве общего принципа теории газов известную трудность, ведущую, с одной стороны, к возражениям против обоснованности теории газов вообще, а с другой стороны, напротив, к сомнениям во всеобщей справедливости второго начала теории теплоты. Между тем в действительности подобная альтернатива здесь вовсе не существует. Если в названном выше предположении что-либо опустить, например допущение о жестких стенках (возможность существования которых, строго говоря, и без того заведомо является в высшей степени невероятной), то, по-видимому, тогда уже ничего не мешает всеобщему введению гипотезы о молекулярном беспорядке. А тем самым обеспечивается возможность сохранить распространение второго начала на все времена также и с точки зрения кинетической теории газов.

Впрочем, для гипотезы об естественном излучении, рассматриваемой применительно к случаю излучающей системы, находящейся между зеркальными стенками, как и для вопроса о неограниченной применимости этой гипотезы, возникнет, вероятно, новое затруднение, совершенно подобное только что разобранному, если поглубже вникнуть в природу элементарных осцилляторов, играющих роль центров излучения. Но для развиваемой здесь теории в этом вовсе нет надобности, так как здесь с самого начала вводится предположение, что длина волны осциллятора, колеблющегося с собственной частотой, велика по сравнению с его линейными размерами. Такое предположение позволяет развивать теорию излучения и поглощения, совсем не интересуясь внутренним строением резонатора. Например, вовсе не существенно, основаны ли колебания элементарных резонаторов на токах проводимости (само собой разумеется, при отсут-

ствии электрического сопротивления) либо на токах конвекции (движения электрически заряженных частиц). Но поскольку этот вопрос остается открытым, то не на что опереться, чтобы как-либо ограничить во времени область применимости гипотезы об естественном излучении. Тем самым теряется основа для рассуждений, подвергающих сомнению неизменное возрастание энтропии ².

Глава первая

ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ РЕЗОНАТОРОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 1. Колебания линейного резонатора

Пусть в вакууме, пронизанном всевозможными электромагнитными волнами, находится линейный электрический резонатор, период собственных колебаний которого соответствует длине волны, большей по сравнению с его линейными размерами, а колебания этого резонатора затухают только благодаря излучению энергии в окружающее пространство, но не вследствие электрического сопротивления или другого процесса, действующего внутри резонатора и ведущего к поглощению энергии. Электрическое поле, создаваемое в месте нахождения резонатора распространяющимися в вакууме волнами, имеет компоненту вектора напряженности (*der Intensität*), совпадающую по направлению с резонатором. Обозначим ее через $Z(t)$, а электрический дипольный момент резонатора к моменту времени t обозначим через $f(t)$, обе величины измеряются в абсолютных электростатических единицах. Колебание резонатора определяется его начальным состоянием (к моменту времени $t = 0$) и следующим дифференциальным уравнением ³:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + 2\sigma\nu_0 \frac{df}{dt} + 4\pi^2\nu_0^2 f = -\frac{3c^3}{4\pi^2} \cdot \frac{\sigma}{\nu_0} Z. \quad (1)$$

Здесь c — скорость света в вакууме, σ — логарифмический декремент [затухания] амплитуд колебания, согласно сделанным предположениям необходимо малый, ν_0 — частота колебаний резонатора (число колебаний в единицу времени).

Энергия U_0 резонатора определяется сравнением:

$$U_0 = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \left(\frac{df}{dt} \right)^2, \quad (2)$$

² Нижеследующее является изложением с некоторыми изменениями и дополнениями моего последнего сообщения Берлинской Академии наук, сделанного 18 мая 1899 г. и посвященного обзору существа теории.

³ *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1896, 165; *Wied. Ann.*, 1897, 60, 593.

причем постоянные ⁴

$$K = \frac{16\pi^4\nu_0^3}{3c^3\sigma}, \quad L = \frac{4\pi^2\nu_0}{3c^3\sigma}. \quad (3)$$

После введения U_0 уравнение колебания (1) записывается в следующей форме:

$$dU_0 = Z \frac{df}{dt} dt - \frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \left(\frac{df}{dt} \right)^2 dt. \quad (4)$$

Первое слагаемое справа обозначает энергию, поглощаемую резонатором из окружающего пространства за время dt , второй член — энергию, излучаемую резонатором наружу за тот же промежуток времени. В то время как последняя имеет постоянный знак, поглощаемая энергия, как видно, при некоторых обстоятельствах становится отрицательной, а именно всегда, когда «вынуждающее колебание», которое мы кратко обозначаем посредством Z , направлено навстречу протекающему в резонаторе электрическому току, интенсивность которого [сила тока] имеет знак производной $\frac{df}{dt}$. В таком случае «вынуждающее колебание» отбирает энергию от резонатора.

§ 2. Представление вынуждающего колебания посредством интеграла Фурье

В любом случае, для произвольного большого и конечного интервала времени, например от $t = 0$ до $t = T$, можно представить Z следующим образом:

$$Z = \int_0^\infty d\nu C_\nu \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu), \quad (5)$$

где C_ν (положительные) и θ_ν — известные функции положительной переменной интегрирования ν ⁵, значения которых, впрочем, как известно, еще не определены поведением величины Z в названном интервале времени, но также зависят еще и от того, каким образом Z изменяется по обе стороны за пределами этого интервала. Поэтому было бы совершенно неправильно представлять себе колебание Z приблизительно, как непрерывный «спектр» периодических колебаний с постоянными амплитудами C_ν .

⁴ Там же.

⁵ Введение [циклической] «частоты» $n = 2\pi\nu$ вместо числа колебаний в секунду ν привело бы в этом разделе к некоторому упрощению формул, но в последующих разделах — к усложнению их. Вместо представления посредством интеграла можно, впрочем, так же хорошо разложить Z в ряд Фурье с основным периодом T ; разница, насколько мне это представляется, только формальная. На преимущества интеграла указал мне мой друг Карл Рунге.

Выберем интервал T столь большим, чтобы не только $\nu_0 T$, но также и $\sigma \nu_0 T$ выражались большим числом, и будем в дальнейшем всегда рассматривать только такие моменты времени, заключенные между 0 и T , для которых $\sigma \nu_0 t$, и тем более $\nu_0 t$, велико. Такой подход имеет то преимущество, что позволяет нам совсем не рассматривать начальное состояние резонатора (при $t = 0$), ибо последнее к моменту времени t проявится лишь в виде слагаемого, по порядку величины равного $e^{-\sigma \nu_0 t}$, и потому не окажет никакого заметного влияния на состояние [резонатора].

§ 3. Расчет колебания резонатора

При сделанных предположениях и для произвольного возбуждающего колебания (5) общее решение уравнения (1), как это легко проверить, имеет вид

$$f(t) = \frac{3c^3}{16\pi^3\nu_0^2} \int d\nu \frac{C_\nu}{\nu} \sin \gamma_\nu \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu - \gamma_\nu),$$

где принято

$$\operatorname{ctg} \gamma_\nu = \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\sigma \nu_0 \nu} \pi.$$

Чтобы сделать γ_ν однозначным, положим, что γ_ν растет от 0 до π при переходе ν/ν_0 от малых значений к большим.

Так как σ мало, то $\sin \gamma$ только тогда заметно отличается от нуля, когда ν/ν_0 приблизительно равно 1. Это означает, что к заметному резонансному возбуждению приводят только те члены интеграла Фурье (5), индекс которых ν близок собственной частоте ν_0 резонатора. Поэтому можно записать [решение] в более простом виде

$$f(t) = \frac{3c^3}{16\pi^3\nu_0^3} \int d\nu C_\nu \sin \gamma_\nu \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu - \gamma_\nu) \quad (6)$$

и

$$\operatorname{ctg} \gamma_\nu = 2\pi \frac{\nu_0 - \nu}{\sigma \nu_0}.$$

§ 4. Интенсивность возбуждающего колебания

«Интенсивность возбуждающего колебания» J как функцию времени t мы определим как среднее значение Z^2 в промежутке времени от t до $t + \tau$, причем τ следует взять как можно меньшим по сравнению со временем T , но все же достаточно большим по сравнению с временем $1/\nu_0$, т. е. по сравнению с длительностью колебания резонатора. В такой установке заключена известная неопределенность, ведущая к тому, что J получается зависящей, вообще говоря, не только от t , но и от τ . Если это имеет место, то вообще нельзя говорить об интенсивности возбуждающего колебания, ибо понятие интенсивности колебания предполагает, что ее величина на протяжении длительности отдельного колебания меняется лишь неощу-

тимо. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только такие процессы, для которых при заданных условиях существует среднее значение Z^2 , зависящее только от t . Производимое позднее (§ 9) дальнейшее ограничение случаем «естественного излучения» будет заключать в себе одновременно и выполнение условия, введенного здесь в качестве необходимого. Чтобы удовлетворить ему в математическом отношении, примем, прежде всего, что величины C_ν в [5] неощутимо малы для всех тех значений ν , которые исчезающе малы по сравнению с ν_0 , иначе говоря, что в возбуждающем колебании Z не содержится слишком медленных колебаний (Perioden) с заметной амплитудой.

Для вычисления J образуем, используя (5), величину Z^2 и определим среднее значение этой величины $\overline{Z^2}$, интегрируя ее по t от t до $t + \tau$, разделив на τ и переходя к пределу при надлежащем уменьшении τ . Таким образом, мы получим, прежде всего,

$$Z^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu't - \theta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu).$$

Если поменять местами ν и ν' , то функция под знаком интеграла не изменится. Поэтому положим $\nu' > \nu$ и запишем

$$Z^2 = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu't - \theta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu),$$

или же

$$Z^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \{ \cos [2\pi(\nu' - \nu)t - \theta_{\nu'} + \theta_\nu] + \\ + \cos [2\pi(\nu' + \nu)t - \theta_{\nu'} - \theta_\nu] \}.$$

Следовательно,

$$J = \overline{Z^2} = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} Z^2 dt = \int_0^\infty \int_0^\infty d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \times \\ \times \left\{ \frac{\sin \pi(\nu' - \nu)\tau \cos [\pi(\nu' - \nu)(2t + \tau) - \theta_{\nu'} + \theta_\nu]}{\pi(\nu' - \nu)\tau} + \right. \\ \left. + \frac{\sin \pi(\nu' + \nu)\tau \cos [\pi(\nu' + \nu)(2t + \tau) - \theta_{\nu'} - \theta_\nu]}{\pi(\nu' + \nu)\tau} \right\}.$$

Так как согласно сделанному выше допущению неощутимо малы все те C_ν , для которых ν исчезающе мала по сравнению с ν_0 , то в последнем выражении можно ν , а тем более и ν' , принять по порядку величины равными или большими, чем ν_0 . Если мы теперь будем уменьшать τ , то вследствие условия, по которому $\nu_0\tau$ остается большим, знаменатель второй дроби $(\nu' + \nu)\tau$ во всяком случае остается большим, тогда как знаменатель первой дроби $(\nu' - \nu)\tau$ с уменьшением τ может стать меньше любого на-

перед заданного конечного значения. Поэтому для достаточно малых значений $\nu' - \nu$ интеграл сводится к следующему:

$$\iint d\nu' d\nu C_{\nu'} C_{\nu} \cos [2\pi (\nu' - \nu) t - \theta_{\nu'} + \theta_{\nu}],$$

т. е. он не зависит от τ . Другие части двойного интеграла, соответствующие большим значениям $\nu' - \nu$, т. е. более быстрым изменениям во времени, в общем случае зависят от τ и поэтому должны исчезнуть, ибо интенсивность J не должна зависеть от τ . Поэтому в нашем случае, если еще вместо ν' ввести

$$\mu = \nu' - \nu (> 0)$$

в качестве второй переменной интегрирования, получим

$$J = \int d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos (2\pi \mu t - \theta_{\nu+\mu} + \theta_{\nu}) \quad (7)$$

или

$$J = \int d\mu (A_{\mu} \sin 2\pi \mu t + B_{\mu} \cos 2\pi \mu t), \quad (8)$$

где

$$A_{\mu} = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \sin (\theta_{\nu+\mu} - \theta_{\nu}),$$

$$B_{\mu} = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos (\theta_{\nu+\mu} - \theta_{\nu}).$$

Тем самым интенсивность J возбуждающего колебания, если только она вообще существует, представлена в форме интеграла Фурье.

§ 5. Величины, изменяющиеся быстро и изменяющиеся медленно

Уже в понятии интенсивности колебания J содержится предположение, что эта величина со временем t меняется значительно медленнее, чем сама амплитуда колебаний Z . Это же вытекает из вычисления J в предыдущем параграфе. Так как там для всех рассматриваемых пар значений C_{ν} и $C_{\nu'}$ произведения νt и $\nu' t$ велики, а их разность $(\nu' - \nu) t$ мала, то, следовательно, тем более

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{\mu}{\nu} \quad (9)$$

мало, и соответственно этому интегралы Фурье (5) и (8) изменяются со временем совершенно различным образом. Поэтому в дальнейшем мы будем различать два рода величин, имея в виду их различную зависимость от времени: быстро изменяющиеся величины, такие, как Z , а также f , связанная с Z дифференциальным уравнением (1), и медленно изменяющиеся величины, такие, как J , а также U_0 — энергия резонатора, которая, вслед-

ствие малости затухания, изменяется во всяком случае медленно по сравнению с f^6 . Все же это различие в скорости изменения названных величин со временем относительно, так как абсолютное значение производной от J по времени зависит от выбора величины единицы измерения времени и при соответствующем выборе последней может быть сделано сколь угодно большим. Поэтому было бы неверно просто обозначить $J(t)$ или $U(t)$ как функции, медленно изменяющиеся со временем t . Если мы все же ради краткости в дальнейшем будем пользоваться таким выражением, то оно всегда будет употребляться лишь в относительном смысле, а именно по отношению к поведению функций $Z(t)$ или $f(t)$.

Что же касается зависимости постоянной фазы θ_ν от ее индекса ν , то она обладает свойством быстрого изменения в абсолютном смысле. Ибо, хотя μ мало по сравнению с ν , все же разность $\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu$ вообще не является малой, так как иначе величины A_μ и B_μ в (8) имели бы некоторые частные значения. А отсюда следует, что $\frac{\partial \theta_\nu}{\partial \nu} \nu$ является большим числом. При этом изменение выбора единицы измерения времени или смещение начального момента времени ничего по существу не меняет.

Быстрая изменяемость величин θ_ν с ν есть также в абсолютном смысле необходимое условие для существования определенной интенсивности колебания J , или, другими словами, для возможности классификации зависящих от времени величин на быстро изменяющиеся и медленно изменяющиеся — классификации, к которой часто прибегают и в других физических теориях и на которой основаны все дальнейшие исследования

§ 6. Вычисление энергии резонатора

Введенное выше различие между величинами быстро изменяющимися и медленно изменяющимися важно здесь в физическом отношении постольку, поскольку в дальнейшем мы будем полагать непосредственно измеряемой только медленную зависимость от времени. Тем самым мы приближаемся к условиям, фактически имеющим место в оптике и в теории теплового излучения. Наша задача будет, следовательно, заключаться в том, чтобы установить соотношения исключительно между медленно изменяющимися величинами, ибо только они одни допускают возможность сравнения с результатами опыта. Поэтому определим, прежде всего, значения важнейших рассматриваемых здесь медленно изменяющихся величин, а именно энергии резонатора и количества энергии, излучаемой и поглощаемой резонатором.

Энергия резонатора, приведенная в (2), состоит из двух частей: из электрической энергии и магнитной энергии. Так как вследствие малости затухания среднее значение этих обоих видов энергии во всяком случае

⁶ Как известно, в акустике и оптике обычно эту разницу подчеркивают словами «Schwingung» [колебание] и «Schwebung» [оглибающее колебание, пульсация].

то же самое, т. е.

$$K\overline{f^2} = L \overline{\left(\frac{df}{dt}\right)^2}, \quad (10)$$

то можно также написать

$$U_0 = K\overline{f^2}, \quad (11)$$

где через $\overline{f^2}$ обозначено среднее значение f^2 в промежутке времени от t до $t + \tau$. Это среднее значение вычисляется с помощью (6) в точности тем же способом, который был указан для Z^2 в § 4, только теперь вместо C_ν следует подставить $(3c^3/16\pi^3\nu_0^3) C_\nu \sin \gamma_\nu$, а вместо θ_ν величину $\theta_\nu + \gamma_\nu$. Поэтому, учитывая величину K в (3), мы получим, аналогично (7),

$$U_0 = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \cos (2\pi\mu t - \theta_{\nu+\mu} + \theta_\nu - \gamma_{\nu+\mu} + \gamma_\nu), \quad (12)$$

или

$$U_0 = \int d\mu (a_\mu \sin 2\pi\mu t + b_\mu \cos 2\pi\mu t),$$

где

$$\begin{aligned} a_\mu &= \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \sin (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu), \\ b_\mu &= \frac{3c^2}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \cos (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu). \end{aligned} \quad (13)$$

С изменением частоты ν величина γ_ν , так же как θ_ν , меняется быстро в абсолютном смысле, как это видно из (6). Поэтому, несмотря на то, что для всех рассматриваемых значений C_ν значение μ мало по сравнению с ν , угол $\gamma_{\nu+\mu}$ нельзя полагать приближенно равным γ_ν , а именно тогда этого нельзя делать, когда μ по порядку величины равно или даже больше, чем $\sigma\nu_0$.

§ 7. Вычисление энергии, излучаемой и поглощаемой резонатором

Количество энергии, излучаемой резонатором за время dt , как величины «медленно изменяющейся», получается прямо из формулы (4) в виде

$$\frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \overline{\left(\frac{df}{dt}\right)^2} dt,$$

или, с учетом (10), (11) и (3),

$$\begin{aligned} &\frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \cdot \frac{K}{L} f^2 dt, \\ &\frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \cdot \frac{1}{L} U_0 dt, \\ &2\sigma\nu_0 U_0 dt. \end{aligned} \quad (14)$$

Энергия, излучаемая резонатором в единицу времени, пропорциональна энергии резонатора, его частоте и его логарифмическому декременту.

Количество поглощаемой резонатором энергии как величины «медленно изменяющейся» можно вычислить с помощью уравнения (4), либо образовав среднее значение от $Z \left(\frac{df}{dt} \right)$ и используя известные выражения для Z и f , либо, более просто, непосредственно из вновь найденной формы этого уравнения:

$$\overline{Z \frac{df}{dt}} dt = dU_0 + 2\sigma\nu_0 U_0 dt. \quad (15)$$

Подставив вместо U_0 приведенное в (13) его значение, мы получим для поглощаемой резонатором за время dt энергии величину

$$dt \int d\mu (a'_\mu \sin 2\pi\mu t + b'_\mu \cos 2\pi\mu t), \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} a'_\mu &= 2\sigma\nu_0 a_\mu - 2\pi\mu b_\mu, \\ b'_\mu &= 2\sigma\nu_0 b_\mu - 2\pi\mu a_\mu. \end{aligned}$$

Эти величины теперь надо связать общими соотношениями с интенсивностью возбуждающих колебаний, при этом всегда следует помнить что отношение $\mu : \sigma\nu_0$ может принимать произвольно большие и малые значения.

§ 8. Спектральное разложение интенсивности возбуждающего колебания

Из величин, уже появившихся в наших уравнениях, непосредственно измеряемыми являются только интенсивность J возбуждающего колебания и энергия U_0 резонатора. Эти величины, однако, не находятся в общем случае в простой взаимосвязи друг с другом, так как энергия резонатора зависит не только от полной интенсивности J возбуждающего колебания Z , но также и от специальных свойств этого колебания. Очевидно, можно полнее исследовать свойства определенного возбуждающего колебания Z , если подвергать его воздействию последовательно различные резонаторы и измерять энергию, полученную при таком воздействии каждым резонатором в отдельности. Именно такой метод применяется в акустике для анализа звука.

На этом [методе] основано наше определение *интенсивности определенной частоты* $\mathfrak{Z}_\nu$, содержащейся в полной интенсивности J . Итак, мы полагаем

$$J = \int_0^\infty \mathfrak{Z}_\nu d\nu \quad (17)$$

и определяем $\mathfrak{Z}_\nu$ — «медленно изменяющуюся» функцию обоих перемен-

ных ν и t — посредством энергии, получаемой резонатором частоты ν под воздействием возбуждающего колебания Z .

Но здесь надо сразу же отметить еще один существенный момент. Так как энергия возбуждаемого колебанием Z резонатора зависит не только от собственной частоты резонатора, но, кроме того, еще и от его затухания, то следует обращать внимание еще и на выбор соответствующей постоянной затухания резонатора, используемого для измерения интенсивности $\mathfrak{J}_\nu$. Чтобы резонатор заметно реагировал на определенную частоту, а не на конечный интервал частот, его декремент затухания должен быть мал. Но, с другой стороны, он не может быть слишком мал, ибо резонатор с очень малым затуханием требует очень большого времени установления колебаний. Такой резонатор не отвечал бы нашей цели, заключающейся в том, чтобы его вынужденное колебание в каждый момент времени воспроизводило бы характеристику в общем случае изменяющегося во времени возбуждающего его колебания в тот же момент времени, ибо его энергия зависела бы не только от свойства возбуждающего колебания в данный момент времени, но и от его предыстории. Поэтому энергия резонатора характеризовала бы не интенсивность $\mathfrak{J}_\nu$, а известное ее среднее значение за значительный промежуток времени. Чтобы учесть это обстоятельство, выберем логарифмический декремент ρ всех используемых для анализа возбуждающего колебания Z резонаторов малым по сравнению с 1, но потребуем, чтобы $\rho\nu$ было велико по сравнению со всеми μ . Последнее всегда возможно, так как, согласно (9), μ мало по сравнению с ν . Следовательно, состояние анализирующего резонатора, обладающего, например, собственной частотой ν_0 , полностью определяется мгновенным свойством возбуждающего колебания, и можно сказать, что резонатор моментально реагирует на все колебания интенсивности возбуждающего колебания. На самом деле, если в (16) подставить ρ вместо σ , то легко увидеть, что член с множителем μ исчезающе мал по сравнению с членом с множителем $\rho\nu_0$ и что, следовательно, поглощаемая резонатором энергия будет пропорциональна его мгновенной энергии U_0 . А последнее возможно только тогда, когда состояние резонатора зависит только от мгновенных свойств возбуждающего его колебания.

При сделанных предположениях входящая в полную интенсивность J вынуждающего колебания интенсивность колебания с частотой ν_0 , которую мы кратко обозначаем $\mathfrak{J}_0$, получается, согласно (12), как функция времени в виде

$$\mathfrak{J}_0 = \kappa_0 \frac{3c^3}{16\pi^2\rho\nu_0^3} \iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2\delta_\nu \cos(2\pi\mu t - \theta_{\nu+\mu} + \theta_\nu).$$

Стоящий здесь коэффициент пропорциональности κ_0 , зависящий от ν_0 , сейчас будет определен; угол δ_ν получается из γ_ν (см. § 3), если в нем вместо σ подставить ρ , т. е.

$$\operatorname{ctg} \delta_\nu = \pi \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\rho\nu_0\nu}, \quad (18)$$

и $\delta_{\nu+\mu}$ принять равным δ_ν , так как μ мало по сравнению с $\rho\nu_0$. Стоящий здесь множитель κ_0 определяется из условия (17). А именно, если записать это условие, воспользовавшись (7), в виде

$$\iint_{00}^{\infty\infty} d\mu d\nu C_{\nu+\mu} \cos(2\pi\mu t - \theta_{\nu+\mu} + \theta_\nu) = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0 d\nu_0,$$

то из приведенного выражения для $\mathfrak{J}_0$, поскольку μ и ν не зависят от ν_0 , следует

$$1 = \int_0^\infty d\nu_0 \frac{3c^3\kappa_0}{16\pi^2\rho\nu_0^3} \sin^2\delta_\nu,$$

или, согласно (18),

$$\frac{16\pi^2}{3c^3} = \int_0^\infty d\nu_0 \frac{\kappa_0}{\rho\nu_0^3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2}{\rho^2\nu_0^2\nu^2}}.$$

Так как ρ мало по сравнению с 1, то надо учитывать только те значения функции под знаком интеграла, для которых ν_0 близко к ν . Тогда мы получим

$$\frac{16\pi^2}{3c^3} = \frac{\kappa}{2\nu^2}$$

(κ есть значение κ_0 для $\nu_0 = \nu$), или

$$\kappa_0 = \frac{32\pi^2\nu_0^2}{3c^3}.$$

Это значение действительно придает нужную величину последнему интегралу ⁷.

Поэтому интенсивность $\mathfrak{J}_0$ колебаний частоты ν_0 :

$$\mathfrak{J}_0 = \int d\mu (A_\mu^0 \sin 2\pi\mu t + B_\mu^0 \cos 2\pi\mu t), \quad (19)$$

где

$$A_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu),$$

$$B_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu).$$

Вообще величины A_μ^0 и B_μ^0 могут зависеть еще от ρ . В этом случае об интенсивности колебаний частоты ν_0 в определенном смысле совсем нель-

⁷ Этот вывод несколько отличается от прежнего (Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1899. 450), так как мной принято во внимание устное замечание г-на Больцмана.

зя говорить. Для дальнейшего сделаем предположение, что каждой частоте ν соответствует вполне определенная «медленно изменяющаяся» со временем интенсивность $\mathfrak{J}_\nu$, независимо от используемой при ее измерении величины ρ . Вместе с тем тогда выполняется также введенное в § 4 условие того, что полную интенсивность возбуждающего колебания Z можно представить формулой

$$J = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu d\nu.$$

Здесь не следует разбирать подробнее вопрос о том, почему и в какой мере оправдано такое допущение, которое, впрочем, и раньше фактически всегда делалось в теории излучения тепла и света.

§ 9. Естественное излучение

Возбуждающее колебание Z , которое является «быстро изменяющейся» и потому не измеряемой непосредственно величиной, теперь уже нами исследовано столь подробно, что мы разложили его полную интенсивность J в любой момент времени на ряд измеряемых величин — интенсивностей $\mathfrak{J}_\nu$ колебаний различных частот ν . Мы не обладаем дальнейшими средствами, позволяющими получить «медленно изменяющиеся» характеристики Z . Итак, аналитические методы исчерпаны. Все же то, что мы благодаря этим методам узнали о быстро изменяющемся колебании Z , является чрезвычайно малым по сравнению с тем разнообразием свойств, которое в нем еще содержится. Сами функции C_ν и θ_ν и их зависимости от ν остаются нам полностью неизвестными в самых широких пределах.

Теперь, прежде всего, подытожим все то, что мы могли бы узнать о быстро изменяющихся величинах C_ν и θ_ν посредством измерения интенсивности $\mathfrak{J}_0$ колебаний частоты ν_0 , как медленно изменяющейся функции времени t . В качестве измеряемых величин для всех значений μ надо взять A_μ^0 и B_μ^0 в (19). Если теперь мы положим

$$\begin{aligned} C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu) &= A_\mu^0 + \xi, \\ C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu) &= B_\mu^0 + \eta, \end{aligned} \quad (20)$$

где ξ и η — быстро изменяющиеся с частотой ν функции, то, согласно (19), получим

$$A_\mu^0 = A_\mu^0 \frac{2}{\rho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu + \frac{2}{\rho \nu_0} \int \xi \sin^2 \delta_\nu d\nu.$$

Теперь учтем (18):

$$\frac{2}{\rho \nu_0} \int \sin^2 \delta_\nu d\nu = 1.$$

Следовательно,

$$\int \xi \sin^2 \delta_\nu d\nu = 0,$$

а также

$$\int \eta \sin^2 \delta_\nu d\nu = 0.$$

Так как $\sin \delta_\nu$ исчезающе мал для всех тех значений ν , отношение которых к ν_0 заметно отличается от 1, то величина A_μ^0 в (20) представляет медленно изменяющееся *среднее значение* быстро меняющейся величины $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ для ν , почти равной ν_0 , а также B_μ^0 — соответствующее среднее значение быстро изменяющейся величины $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ ⁸.

Теперь возвратимся к исследованию резонатора с частотой ν_0 и декрементом затухания σ . Прежде всего с самого начала очевидно, что знания средних значений A_μ^0 и B_μ^0 в общем случае еще недостаточно для вычисления влияния, оказываемого вынуждающим колебанием Z на резонатор, что для этого должны быть известны сами величины C_ν и θ_ν . Действительно, из выведенного в (13) выражения для энергии U_0 резонатора видно, что эта энергия лишь тогда может быть точно вычислена, когда заданы значения $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ и $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ для каждого значения ν , для которого $\nu : \nu_0$ почти равно 1. Другими словами, содержащаяся в возбуждающем колебании интенсивность $\mathfrak{Z}_0$ колебания частоты ν_0 , если даже она известна для всех моментов времени, в общем случае еще не определяет энергию U_0 подвергнутого колебанию резонатора.

Тем самым не остается ничего другого, как либо вообще отрицать существование общей взаимосвязи между величинами U_0 и $\mathfrak{Z}_0$, что, однако, противоречило бы результатам всех опытов, либо перекинуть мост над возникшей пропастью посредством введения новой гипотезы. Физические факты решают вопрос в пользу второй альтернативы.

Гипотеза, которую мы теперь вводим как наиболее подходящую и, пожалуй, единственно возможную и которой будем придерживаться во всем дальнейшем, заключается в следующем допущении: при вычислении U_0 по уравнению (13) в интегралах, дающих значения коэффициентов a_μ и b_μ , вместо быстро изменяющихся величин $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ и $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ — единственных, зависящих от C_ν и θ_ν величин, входящих в эти интегралы, — можно взять без заметной ошибки медленно изменяющиеся средние значения величин A_μ^0 и B_μ^0 . Тем самым задача вычисления U'_0 по $\mathfrak{Z}_0$ получает вполне определенное решение, допу-

⁸ Можно было бы *определить* гораздо проще интенсивность $\mathfrak{Z}_\nu^0$ колебания определенной частоты ν через названные средние значения, если полученный для полной интенсивности J интеграл (7) записать просто в виде (17) и отсюда вывести значения A_μ и B_μ . Но тогда теряется используемое здесь физическое значение определения.

скающее проверку путем измерений. Но чтобы подчеркнуть, что выведенные здесь законы пригодны не для всех возможных видов колебаний, что они непригодны для известных особых отдельных случаев, мы будем всякое излучение, к которому применима введенная здесь гипотеза, обозначать как «естественное» излучение. Такое название рекомендуется потому, что, как это будет показано в третьей главе, тепловое и световое излучения обладают фактически свойствами «естественного» излучения.

Можно также толковать понятие естественного излучения еще более наглядным, но менее прямым способом, чем это сделано выше: у естественного излучения отклонения неизмеримых, быстро изменяющихся величин $C_{\nu+\mu}C_{\nu}\sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_{\nu})$ и т. д. от их измеримых медленно изменяющихся средних значений A_{μ}^0 и т. д. являются совершенно нерегулярными.

§ 10. Основное уравнение развиваемой теории

Вследствие введенной в предыдущем параграфе гипотезы из уравнения (13) получается

$$a_{\mu} = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} (A_{\mu}^0 \cos (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}) + B_{\mu}^0 \sin (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu})),$$

$$b_{\mu} = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} (B_{\mu}^0 \cos (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}) - A_{\mu}^0 \sin (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu})),$$

или

$$a_{\mu} = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} (A_{\mu}^0 \alpha + B_{\mu}^0 \beta),$$

$$b_{\mu} = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} (B_{\mu}^0 \alpha - A_{\mu}^0 \beta),$$

где

$$\alpha = \int_0^{\infty} d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} \cos (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}),$$

$$\beta = \int_0^{\infty} d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} \sin (\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}).$$

С учетом приведенных в (6) значений для $\operatorname{ctg} \gamma_{\nu}$ и $\operatorname{ctg} \gamma_{\nu+\mu}$ путем элементарных вычислений теперь получим

$$\alpha = \frac{\sigma\nu_0}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2\mu^2}{\sigma^2\nu_0^2}}, \quad \beta = \frac{\pi\mu}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2\mu^2}{\sigma^2\nu_0^2}}.$$

Следовательно, если отсюда вычислить a_μ и b_μ и полученные значения подставить в (16),

$$a'_\mu = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} A_\mu^0, \quad \beta'_\mu = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} B_\mu^0.$$

Энергия, поглощаемая резонатором за время dt , также, согласно (16), равна

$$dt \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \int d\mu (A_\mu^0 \sin 2\pi\mu t + B_\mu^0 \cos 2\pi\mu t),$$

или, согласно (19),

$$dt \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \mathfrak{Z}_0. \quad (21)$$

Энергия, поглощаемая резонатором в единицу времени, пропорциональна содержащейся в вынуждающем колебании интенсивности колебания с собственной частотой резонатора, пропорциональна его логарифмическому декременту и кубу скорости света и обратно пропорциональна частоте.

Следовательно, от естественного излучения всегда отбирается положительная энергия, что обычно предполагается само собой разумеющимся, но все же в общем случае не должно иметь места, как это уже подчеркивалось в замечании, сделанном в § 4.

Подставив значение для абсорбируемой энергии в (15), получим, наконец, основное уравнение развиваемой теории:

$$dt \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \mathfrak{Z}_0 = dU_0 + 2\sigma\nu_0 U_0 dt,$$

или

$$\frac{dU_0}{dt} + 2\sigma\nu_0 U_0 = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \mathfrak{Z}_0. \quad (22)$$

Это дифференциальное уравнение можно использовать для вычисления энергии U_0 резонатора, если интенсивность возбуждающего колебания $\mathfrak{Z}_0$, соответствующая частоте резонатора, задана как функция времени. Так как больше нет надобности представлять здесь функции $U_0(t)$ и $\mathfrak{Z}_0(t)$ в виде интегралов Фурье, то мы могли бы введенное ранее в § 2 ограничение относительно рассматриваемого интервала времени теперь уже снять снова и рассматривать это и последующие уравнения справедливыми для всех положительных и отрицательных значений времени.

Общее решение дифференциального уравнения имеет вид

$$U_0 = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{Z}_0(x) e^{2\sigma\nu_0(x-t)} dx.$$

Для постоянного $\mathfrak{Z}_0$ имеем

$$U_0 = \frac{3c^3}{32\pi^2\nu_0^2} \mathfrak{Z}_0.$$

При постоянном облучении энергия резонатора пропорциональна содержащейся в возбуждающем колебании интенсивности колебаний с собственной частотой резонатора, пропорциональна кубу скорости света и обратно пропорциональна квадрату частоты, но не зависит от затухания.

После того, как мы установили таким образом зависимость энергии резонатора от интенсивности возбуждающего колебания, нашей ближайшей задачей должно стать отыскание взаимосвязи этой последней величины с излучением энергии в окружающее [резонатор] поле. Это делается с помощью известных методов в ближайшей главе и ведет к формулировке закона энергии и энтропии.

Глава вторая

СОХРАНЕНИЕ ЭНЕРГИИ И РОСТ ЭНТРОПИИ

Поскольку теперь мы переходим к изучению процессов в окружающем резонатор электромагнитном поле, то повсюду в дальнейшем мы будем пользоваться результатами, полученными в предыдущей главе, предполагая, что само собой разумеется, что при этом везде и всегда выполняются условия естественного излучения. В соответствии с этим в дальнейшем нам придется иметь дело не с амплитудами и фазами, но всегда только с интенсивностями и энергиями, т. е. с «медленно изменяющимися» величинами (в смысле § 5). В таком же смысле следует понимать значения используемых ниже элементов пространства и времени. А именно, эти величины, бесконечно малые по сравнению с протяженностью рассматриваемых пространств и времени, но все же еще достаточно большие по сравнению с рассматриваемыми длинами волн и периодами колебаний. Стенки, окружающие пронизанное [излучением] пространство, мы представляем себе как покоящиеся, абсолютно отражающие поверхности, радиус кривизны которых велик по сравнению со всеми рассматриваемыми длинами волн. Затем еще мы могли бы отказаться от учета всех явлений преломления и говорить всегда только о прямолинейном распространении излучения.

§ 11. Интенсивность излучения энергии в определенном направлении и с определенными частотой и поляризацией

Рассматривая интенсивность излучения в вакууме, пронизываемом любыми электромагнитными лучами, следует в любом месте O в определенное время различать его по направлению, частоте (цвету) и поляризации. Чтобы, прежде всего, наглядно охарактеризовать направление, представим себе маленький прямолинейный отрезок длиной r , выходящий из точки O в этом направлении, определяемом полярными углами ϑ (в пределах от 0 до π) и φ (от 0 до 2π). Если теперь мы представим

себе элементы поверхности $d\sigma$ и $d\sigma'$, расположенные нормально к r как в начальной точке этого отрезка O , так и в конечной его точке, то полное количество энергии, проходящее за время dt через находящуюся у точки O поверхность $d\sigma$ по направлению к поверхности $d\sigma'$, равно

$$dt \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} K, \quad (23)$$

где K — интенсивность излучения энергии в направлении (θ, φ) — конечная положительная функция места, времени и обоих углов θ, φ . Если вместо θ подставить, например, $\pi - \theta$, а вместо φ значение $\varphi + \pi$, то получим для K интенсивность излучения энергии в прямо противоположном направлении — величину, вообще говоря, совершенно отличную от предыдущей.

Дальше следует представить K в виде суммы следующих в одинаковом направлении монохроматических лучей, каждый из которых обладает своей интенсивностью и своей поляризацией.

Если разложить один из следующих в определенном направлении монохроматических лучей с произвольным состоянием поляризации на две линейно-поляризованные компоненты, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны, но в остальном расположены произвольно, то, как известно, сумма интенсивностей обеих компонент равна интенсивности всего луча, независимо от ориентации пар плоскостей. Величины обеих компонент можно всегда представить выражениями вида

$$\mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega,$$

$$\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega,$$

где ω — угол азимута плоскости поляризации одной из компонент. Сумма обоих этих выражений действительно является интенсивностью всего луча $\mathfrak{K} + \mathfrak{K}'$ независимо от ω . Величины $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$ представляют собой одновременно наибольшее и наименьшее значения интенсивности, которые вообще может принимать одна компонента (для $\omega = 0$ и $\omega = \pi/2$). Поэтому назовем эти значения «главными значениями интенсивности» луча, а соответствующие плоскости поляризации — его «главными плоскостями поляризации». Обе величины, естественно, в общем случае изменяются со временем. Тем самым мы могли бы вообще положить

$$K = \int_0^\infty dv (\mathfrak{K}_v + \mathfrak{K}'_v), \quad (24)$$

где положительные величины $\mathfrak{K}_v$ и $\mathfrak{K}'_v$ — два главных значения интенсивности луча с частотой v — зависят не только от v , но и от положения точки, времени и углов θ и φ . Для неполяризованных лучей $\mathfrak{K}_v = \mathfrak{K}'_v$ и

$$K = 2 \int_0^\infty \mathfrak{K}_v dv. \quad (25)$$

§ 12. Энергия и плотность энергии

Полная энергия U_t пронизываемого [излучением] вакуума и находящихся в нем резонаторов рассматриваемого рода имеет вид

$$U_t = \sum U + \int u d\tau, \quad (26)$$

где U — энергия одного отдельно взятого резонатора (используемый в предыдущей главе индекс 0 здесь и в дальнейшем можно отбросить), $\sum$ — суммирование по всем резонаторам, а u — плотность лучистой энергии в элементе пространства вакуума $d\tau$. Так как резонаторы занимают ничтожно малый объем, то безразлично, распространяется ли интегрирование также и на объем, занятый резонаторами, или нет.

Теперь вычислим для произвольной точки O вакуума плотность энергии u , функцию места и времени, в зависимости от интенсивности излучения K . С этой целью опишем сферическую поверхность малого радиуса r и с центром в точке O . Все лучи, проходящие через центр сферы, приходят с элементов сферической поверхности. Рассмотрим, например, луч, проходящий через центр в направлении (θ, φ) . Этот луч приходит с элемента поверхности ds , положение которого определяется полярными координатами $r, \pi - \theta, \varphi + \pi$.

Количество энергии, проносимое этим лучом за время dt через элемент поверхности $d\sigma$, расположенный в центре сферы и нормальный к направлению распространения луча, согласно (23) определяется как

$$dt \frac{ds ds}{r^2} K.$$

Следовательно, плотность энергии, которой этот луч обладает в центре сферы, получим, разделив это выражение на $d\sigma$ и на длину пути, проходимого лучом за время dt , т. е. на cdt :

$$\frac{ds}{cr^2} K.$$

Интегрируя по всем элементам поверхности сферы ds , получим полную электромагнитную плотность энергии в центре сферы O

$$u = \int \frac{ds}{cr^2} K,$$

или, так как $ds = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 d\Omega$, где $d\Omega$ — телесный угол, соответствующий поверхности сферы ds ,

$$u = \int \frac{1}{c} K d\Omega \quad (27)$$

есть величина, зависящая только от места и времени.

Если, в частности, интенсивность излучения K по всем направлениям одинакова, то отсюда получается широко используемое соотношение

$$u = \frac{K}{c} \int d\Omega = \frac{4\pi K}{c}. \quad (28)$$

Подставляя значение K из (24), можно так же легко найти плотность энергии, которой обладает каждый в отдельности монохроматический луч в любом месте пространства в любой момент времени.

С другой стороны, объемная плотность электромагнитной энергии в некоторой точке вакуума имеет вид

$$u = \frac{1}{8\pi} (\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2} + \overline{L^2} + \overline{M^2} + \overline{N^2}),$$

где X^2 , Y^2 , Z^2 , L^2 , M^2 , N^2 — квадраты компонент электромагнитного поля — рассматриваются как «медленно изменяющиеся» величины (§ 5) и поэтому сверху снабжены черточками, указывающими на их среднее значение. Так как для каждого луча в отдельности средние электрическая и магнитная энергии одинаковы, то всегда можно написать:

$$u = \frac{1}{4\pi} (\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2}). \quad (29)$$

§ 13. Интенсивность возбуждающего резонатор колебания

Поместим теперь в центре O ранее рассмотренной сферы резонатор такого рода, который был исследован в первой главе. Примем ось резонатора за ось z . Тогда интенсивность возбуждающих резонатор колебаний, согласно § 4, равна

$$J = \overline{Z^2}.$$

Поэтому вычислим величину $\overline{Z^2}$. Для этой цели следует учесть также и поляризацию монохроматических лучей, приходящих в точку O . Если мы теперь снова рассмотрим луч, приходящий в точку O с элемента поверхности ds , определяемого координатами $(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$, и идущий в направлении (θ, φ) , то такой луч можно было бы разложить на ряд монохроматических лучей, обладающих главными значениями интенсивности $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$. Угол, который образует плоскость поляризации, соответствующая главной интенсивности $\mathfrak{K}$, с плоскостью, проходящей через направление луча и ось z (ось резонатора), обозначим буквой ω (в каком квадранте он лежит, не имеет значения). Тем самым монохроматический луч разлагается на две линейные и взаимно перпендикулярные поляризованные компоненты:

$$\begin{aligned} \mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega, \\ \mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega, \end{aligned} \quad (30)$$

первая из которых поляризована в плоскости, проходящей через ось z , так как при $\omega = 0$ она равна $\mathfrak{K}$. Эта компонента не вносит *никакого* вклада в величину $\overline{Z}^2$ в точке O , ибо электрическая сила [вектор электрической напряженности E] линейно-поляризованного луча расположена перпендикулярно плоскости поляризации. Итак, остается только другая компонента, у которой электрическая сила образует с осью z угол $\pi/2 - \theta$. Но по формуле Пойнтинга интенсивность линейно-поляризованного луча в вакууме равна $c/4\pi$, помноженному на средний квадрат электрической силы. Следовательно, средний квадрат электрической силы рассматриваемого здесь луча равен

$$\frac{4\pi}{c} (\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega)$$

и средний квадрат ее компоненты, лежащей в направлении оси z , —

$$\frac{4\pi}{c} (\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \sin^2 \theta. \quad (31)$$

Интегрируя по всем частотам и всем телесным углам, получим искомую величину

$$\overline{Z}^2 = \frac{4\pi}{c} \int \sin^2 \theta d\Omega \int dv (\mathfrak{K}_v \sin^2 \omega_v + \mathfrak{K}'_v \cos^2 \omega_v) = J. \quad (32)$$

Если в частном случае все лучи не поляризованы, а интенсивность излучения по всем направлениям одинакова, то $\mathfrak{K}_v = \mathfrak{K}'_v$ и так как

$$\int \sin^2 \theta d\Omega = \iint \sin^3 \theta d\theta d\varphi = \frac{8\pi}{3},$$

$$\overline{Z}^2 = \frac{32\pi^2}{3c} \int \mathfrak{K}_v dv = \overline{X}^2 = \overline{Y}^2,$$

то, подставляя в (29) и в (25), получим

$$u = \frac{8\pi}{c} \int \mathfrak{K}_v dv = \frac{4\pi}{c} K,$$

в согласии с (28).

Если теперь, как в § 8, представить спектральное разложение интенсивности J в виде

$$J = \int \mathfrak{J}_v dv,$$

то, сравнивая с (32), получим для интенсивности колебания одной определенной частоты v , содержащейся в возбуждающем колебании, величину

$$\mathfrak{J}_v = \frac{4\pi}{c} \int \sin^2 \theta d\Omega (\mathfrak{K}_v \sin^2 \omega_v + \mathfrak{K}'_v \cos^2 \omega_v). \quad (33)$$

Так как $\mathfrak{J}$ связано уравнением (22) с энергией резонатора U , то отсюда появляется возможность вычислить колебание резонатора, если известны

интенсивности и поляризации всех лучей, падающих на резонатор в любое время. В частности, для неполяризованного излучения, идущего по всем направлениям равномерно,

$$\mathfrak{J} = \frac{32\pi^2}{3c} \mathfrak{R}$$

и, согласно (22),

$$\frac{dU}{dt} + 2\varsigma\nu U = \frac{2c^2\varsigma}{\nu} \mathfrak{R}.$$

Если еще излучение не зависит от времени, или состояние излучения «стационарно», то U также не зависит от времени и

$$U = \frac{c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}. \quad (34)$$

§ 14. Поглощаемая и излучаемая энергия

По (21) вся поглощаемая резонатором за время dt энергия равна

$$dt \frac{3c^2\varsigma}{16\pi^2\nu} \mathfrak{J},$$

или, учитывая (33),

$$dt \frac{3c^3\varsigma}{16\pi^2\nu} \int \sin^2\theta d\Omega (\mathfrak{R} \sin^2\omega + \mathfrak{R}' \cos^2\omega).$$

Отсюда энергия, поглощаемая за время dt резонатором от излучения, падающего на него в направлении (θ, φ) , равна

$$dt \frac{3c^2\varsigma}{4\pi\nu} (\mathfrak{R} \sin^2\omega + \mathfrak{R}' \cos^2\omega) \sin^2\theta d\Omega.$$

Но интенсивность излучения, падающего на резонатор в направлении (θ, φ) и «способного к поглощению», т. е. обладающего соответствующими резонатору частотой и поляризацией, в соответствии с (31) (так как множитель $4\pi/c$ здесь отбрасывается) равна

$$(\mathfrak{R} \sin^2\omega + \mathfrak{R}' \cos^2\omega) \sin^2\theta. \quad (35)$$

Отсюда следует утверждение: чтобы получить полное значение поглощаемой резонатором за время dt энергии, интенсивность падающего на него в некотором направлении (θ, φ) и «способного к поглощению» излучения надо умножить на

$$dt \frac{3c^2\varsigma}{4\pi\nu} d\Omega, \quad (36)$$

а полученное выражение проинтегрировать по всем направлениям (θ, φ) . Значит, множитель $3c^2\varsigma/4\pi\nu$ определяет ширину захватываемого резонатором пучка лучей. Его можно рассматривать как произведение поперечного сечения резонатора на ширину спектральной области, на которую он (резонатор) воздействует.

С другой стороны, энергия, излучаемая резонатором за время dt по всем направлениям, согласно (14), равна

$$dt \cdot 2\sigma\nu U,$$

или, что то же самое,

$$dt \frac{3\sigma\nu}{4\pi} U \int \sin^2\theta d\Omega.$$

Так как интенсивность излучения, испускаемого резонатором в направлении (θ, φ) , как известно, не зависит от φ и пропорциональна $\sin^2 \theta$, то излучаемая в этом направлении за время dt энергия равна

$$dt \frac{3\sigma\nu}{4\pi} U \sin^2\theta d\Omega,$$

а интенсивность испускаемого резонатором в этом же направлении излучения получится после деления на (36):

$$\frac{\nu^2 U \sin^2\theta}{c^2}. \quad (37)$$

Для «стационарного» состояния излучения, рассмотренного в конце предыдущего параграфа,

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' \quad \text{и} \quad U = \frac{c^2}{\nu^2} \mathfrak{K}.$$

Отсюда видно, что в стационарном состоянии излучения интенсивность (35) падающего на резонатор в некотором направлении и поглощаемого им излучения равна интенсивности (37) излучения, испускаемого резонатором в том же направлении, как это и должно быть.

§ 15. Интенсивность и поляризация пересекающего резонатор пучка лучей

Рассмотрим теперь с целью подготовки для последующей дедукции свойства различных пучков лучей, проходящих через резонатор, несколько подробнее. На резонатор, расположенный в начале координат (в точке O), лучи падают со всех сторон. Рассмотрим луч, идущий в направлении (θ, φ) , т. е. приходящий из точки с полярными координатами $\pi - \theta, \varphi + \pi$. Прежде всего, мы можем представить себе этот луч разложенным на составляющие его монохроматические лучи и в дальнейшем заниматься только тем из них, частота которого соответствует частоте резонатора. Ибо все другие лучи просто проскальзывают мимо резонатора, никак на него не воздействуя и не испытывая воздействия с его стороны. Интенсивность монохроматического луча частоты ν есть

$$\mathfrak{K} + \mathfrak{K}',$$

где $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$ представляют собой главные интенсивности. Этот луч разлагается на две компоненты (30), определяемые направлениями его главных плоскостей поляризации.

Одна компонента

$$\mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega$$

проходит сквозь резонатор, не взаимодействуя с ним, и выходит по другую его сторону совсем неизменной. Эта компонента дает выходящий из резонатора в направлении (θ, φ) линейно-поляризованный луч, у которого плоскость поляризации проходит через ось резонатора, а интенсивность равна

$$\mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega = \mathfrak{K}''.$$
 (38)

Другая компонента, поляризованная перпендикулярно первой,

$$\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega$$

снова распадается на две части:

$$(\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \cos^2 \theta$$

и

$$(\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \sin^2 \theta,$$

из которых первая проходит сквозь резонатор без изменений, вторая же, напротив, поглощается. Но вместо последней в исходящем от резонатора излучении появляется интенсивность испускаемого луча (37)

$$\frac{\nu^2 U \sin^2 \theta}{c^2}.$$

Вместе с первой, оставшейся без изменений частью, это дает полную интенсивность выходящего из резонатора в направлении (θ, φ) луча, поляризованного перпендикулярно к лучу, интенсивность которого определена формулой (38):

$$(\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \cos^2 \theta + \frac{\nu^2}{c^2} U \sin^2 \theta = \mathfrak{K}'''. \quad (39)$$

В итоге в направлении (θ, φ) от резонатора выходит луч, состоящий из двух перпендикулярно друг к другу поляризованных компонент. Одна из плоскостей поляризации этого луча проходит через ось резонатора, а главные интенсивности луча имеют значения $\mathfrak{K}''$ и $\mathfrak{K}'''$.

§ 16. Сохранение энергии

Зная локальные изменения энергии, происходящие в системе, теперь уже легко рассмотреть вопрос о сохранении полной энергии всей системы.

Если в поле нет никакого резонатора, то каждый из бесчисленных пучков лучей при прямолинейном распространении сохраняет без изменений вместе со своей интенсивностью также и свою энергию. То же имеет место

и при отражении от плоских и полностью отражающих поверхностей на границе поля.

Напротив, каждый резонатор производит, вообще говоря, изменение в падающем на него пучке лучей. Вычислим полное изменение энергии, которое создает рассмотренный выше резонатор за время dt в окружающем его поле. При этом надо учитывать лишь монохроматические лучи частоты ν , равной частоте резонатора, так как все прочие лучи им совершенно не изменяются.

Пусть в направлении (θ, φ) на резонатор падает как угодно поляризованный пучок лучей, интенсивность которого задана суммой обеих главных интенсивностей $\mathfrak{R}$ и $\mathfrak{R}'$. За время dt с этим пучком лучей на резонатор попадает энергия, определяемая в соответствии с выражением (36),

$$(\mathfrak{R} + \mathfrak{R}') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega.$$

Поэтому такое же количество энергии отбирается от поля со стороны приходящих к резонатору лучей. Вместо этого, с другой стороны, от резонатора в том же направлении (θ, φ) исходит поляризованный определенным образом пучок лучей, интенсивность которого определяется суммой обеих главных интенсивностей $\mathfrak{R}''$ и $\mathfrak{R}'''$. Поэтому в окружающее поле за время dt поступает количество энергии, равное

$$(\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega.$$

В целом происходящее за время dt уменьшение энергии в окружающем резонатор поле определяется посредством вычитания предпоследнего выражения из последнего и интегрирования по Ω :

$$dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}').$$

Если, кроме того, учесть еще изменение энергии резонатора, происходящее за то же время dt ,

$$dt \frac{dU}{dt},$$

то закон сохранения энергии требует, чтобы сумма обоих последних выражений равнялась нулю, т. е. чтобы

$$\frac{dU}{dt} + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}') = 0, \quad (40)$$

и это в действительности является содержанием обоих уравнений (22) и (33), если учесть, что, согласно (38) и (39),

$$\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}' = \left(\frac{\nu^2 U}{c^2} - \mathfrak{R} \sin^2 \omega - \mathfrak{R}' \cos^2 \omega \right) \sin^2 \theta.$$

§ 17. Определение электромагнитной энтропии

С помощью уравнения (26) мы ввели полную энергию системы U_t . Теперь аналогично определим новую величину S_t , также определяемую мгновенным состоянием системы и называемую нами *полной электромагнитной энтропией* системы:

$$S_t = \sum S + \int s d\tau.$$

Суммирование $\sum$ идет снова по всем резонаторам, а интегрирование распространяется на все элементы объема $d\tau$, занятого полем. Поэтому S мы называем энтропией отдельного резонатора, а s — плотностью энтропии в некоторой точке поля.

Энтропию S отдельного резонатора в зависимости от его частоты ν и энергии U определим следующим образом:

$$S = - \frac{U}{a\nu} \ln \frac{U}{eb\nu}, \quad (41)$$

где a и b — две универсальные положительные постоянные, численные значения которых в абсолютной системе СГС находятся термодинамическим путем в следующей главе (§ 25); e — основание натуральных логарифмов, введено здесь только для придания формуле более простого вида.

Объемную плотность энтропии s в некоторой точке O поля определим, так же как ранее объемную плотность энергии u , путем рассмотрения всех лучей, пересекающих эту точку. А именно, припишем каждому пучку лучей кроме определенной энергии еще и определенную энтропию, распространяемую вместе с пучком. Представим себе, в точности так же как и в § 11, маленький прямолинейный отрезок r , идущий из точки O в некотором направлении (θ, φ) , а в начальной и конечной точках этого отрезка по элементу поверхности $d\sigma$ и $d\sigma'$, расположенных перпендикулярно к r . Тогда полная энтропия, проходящая за время dt через поверхность $d\sigma$ к поверхности $d\sigma'$, определяется выражением

$$dt \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} L, \quad (42)$$

где интенсивность излучения энтропии L в направлении (θ, φ) , как это сейчас будет рассмотрено подробнее, зависит от состояния излучения. Положим L , так же как и K в § 11, равной сумме, члены которой обусловлены отдельными монохроматическими лучами, следующими в том же самом направлении, и определим интенсивность излучения энтропии монохроматического линейно-поляризованного луча] интенсивности $\mathfrak{K}$ выражением

$$- \frac{\mathfrak{K}}{a\nu} \ln \frac{c^2 \mathfrak{K}}{eb\nu^3} = \mathfrak{L}. \quad (43)$$

Появившийся по сравнению с (41) под знаком логарифма множитель c^2/ν^2 обусловлен равенством (34).

В общем случае, когда монохроматический луч поляризован не линейно, а обладает главными интенсивностями $\mathfrak{L}$ и $\mathfrak{L}'$, интенсивность его излучения энтропии равна

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}',$$

где $\mathfrak{L}'$ — величина, которую принимает выражение (43) при замене $\mathfrak{L}$ на $\mathfrak{L}'$. Поэтому полная интенсивность излучения энтропии в направлении (θ, φ) равна

$$L = \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'),$$

а объемная плотность энтропии, аналогично уравнению (27), —

$$s = \frac{1}{c} \int L d\Omega.$$

Если, в частности, все проходящие через O лучи не поляризованы, а их интенсивность не зависит от направления, то $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}'$,

$$L = 2 \int_0^\infty d\nu \mathfrak{L}, \quad (44)$$

$$s = \frac{4\pi L}{c} = \frac{8\pi}{c} \int_0^\infty d\nu \mathfrak{L}. \quad (45)$$

Значение данного здесь определения электромагнитной энтропии заключается в следующем. Во-первых, с его помощью можно показать справедливость принципа увеличения энтропии для рассматриваемых здесь процессов излучения. Во-вторых, данное здесь определение, при отождествлении электромагнитной энтропии с известной термодинамической, ведет к термодинамическому толкованию электромагнитных процессов излучения, а равно и к формулировке второго начала термодинамики для всех явлений теплового излучения. Отсюда, в частности, получаются законы для стационарного состояния излучения, для которого энтропия принимает наибольшее возможное при данных условиях системы значение.

Доказательство названных свойств электромагнитной энтропии будет получено тогда, когда можно будет показать, что во всех электромагнитных и термодинамических процессах полная энтропия системы возрастает. Для рассматриваемых здесь процессов излучения, которые, конечно, еще далеко не самые общие, такое доказательство приводится в следующих параграфах, и тем самым одновременно выясняется также их необратимый характер, тогда как термодинамические выводы будут обсуждены лишь в последней главе.

О необходимости приведенных определений энтропии см. ниже, § 23.

§ 18. Возрастание энтропии

Теперь, на основе предыдущих определений, вычислим изменения, претерпеваемые полной энтропией S , нашей системы за элементарное время dt . При этом мы будем в точности следовать аналогичному вычислению для энергии системы, проведенному в § 16.

Если в поле не содержится никаких резонаторов, то каждый из дважды бесконечно большого числа пучков лучей при прямолинейном распространении одновременно со своей интенсивностью сохраняет неизменной и свою энтропию. То же самое имеет место и при отражении от гладкой абсолютно зеркальной поверхности на границе. Итак, процессы излучения в чистом поле не могут вести ни к каким изменениям энтропии системы. Наоборот, каждый резонатор в общем случае вызывает изменение энтропии в попавшем на него пучке лучей. Вычислим все изменение энтропии, вызванное рассмотренным выше резонатором в окружающем его поле за время dt . При этом нам надо учитывать только те монохроматические лучи, которые соответствуют собственной частоте ν резонатора, так как другие лучи им совсем не изменяются.

В направлении (θ, φ) на резонатор попадает произвольно поляризованный пучок лучей, несущий с собой энтропию, определяемую главными интенсивностями $\mathfrak{L}$ и $\mathfrak{L}'$, и соответственно энтропию, равную $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$. За время dt этот пучок лучей, согласно смыслу выражения (36), приносит к резонатору энтропию, равную

$$(\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega,$$

а поэтому со стороны приходящих лучей от поля отнимается такое же количество энтропии. В том же направлении (θ, φ) с другой стороны резонатора выходит поляризованный определенным образом пучок лучей, у которого энергия имеет главные интенсивности $\mathfrak{L}''$ и $\mathfrak{L}'''$, а энтропия, соответственно, равна $\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}'''$. Поэтому в окружающее поле за время dt привносится энтропия

$$(\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega.$$

В итоге происходящее за время dt в окружающем резонатор поле изменение энтропии получается путем вычитания предпоследнего выражения из последнего и интегрирования по Ω :

$$dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}'). \quad (46)$$

Если к тому же взять, согласно (41), произошедшее за то же время изменение энтропии резонатора

$$\frac{dS}{dt} dt = - \frac{1}{a\nu} \frac{dU}{dt} \ln \frac{U}{b\nu},$$

то, складывая последнее выражение с (46) и суммируя по всем резонаторам, получим искомое изменение полной энтропии системы

$$\frac{dS_t}{dt} dt = dt \sum \left[\frac{3c^2\sigma}{4\pi v} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}') - \frac{1}{av} \frac{dU}{dt} \ln \frac{U}{bv} \right].$$

Теперь мы докажем, что выражение, стоящее под знаком суммы, всегда положительно, предельный случай — нуль.

С этой целью подставим вместо dU/dt получающееся из (40) значение и, учитывая значение $\mathfrak{L}$, приведенное в (43), получим

$$\frac{dS_t}{dt} = \sum \frac{3c^2\sigma}{4\pi av^2} \int d\Omega \left(\mathfrak{R} \ln \frac{c^2 \mathfrak{R}}{ev^2 U} + \mathfrak{R}' \ln \frac{c^2 \mathfrak{R}'}{ev^2 U} - \mathfrak{R}'' \ln \frac{c^2 \mathfrak{R}''}{ev^2 U} - \mathfrak{R}''' \ln \frac{c^2 \mathfrak{R}'''}{ev^2 U} \right).$$

Теперь остается еще показать, что стоящее в скобках выражение или, если умножить последнее на положительную величину $c^2/ev^2 U$, выражение

$$\alpha \ln \alpha + \beta \ln \beta - \gamma \ln \gamma - \delta \ln \delta,$$

где

$$\alpha = \frac{c^2 \mathfrak{R}}{ev^2 U}, \quad \gamma = \frac{c^2 \mathfrak{R}''}{ev^2 U},$$

$$\beta = \frac{c^2 \mathfrak{R}'}{ev^2 U}, \quad \delta = \frac{c^2 \mathfrak{R}'''}{ev^2 U},$$

остается положительным для всех произвольных значений положительных величин $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}'$, U , θ , ω (тогда как $\mathfrak{R}''$ и $\mathfrak{R}'''$ определяются выражениями (38) и (39)).

Для δ имеем, согласно (39),

$$\delta = \frac{c^2}{ev^2 U} \left\{ (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \theta + \frac{v^2 U}{c^2} \sin^2 \theta \right\},$$

или, учитывая (38),

$$\delta = \frac{c^2}{ev^2 U} \left\{ (\mathfrak{R} + \mathfrak{R}' - \mathfrak{R}'') \cos^2 \theta + \frac{v^2 U}{c^2} \sin^2 \theta \right\} = (\alpha + \beta - \gamma) \cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{e}.$$

Поэтому δ лежит в пределах между значением $\delta = 1/e$ и значением

$$\alpha + \beta - \gamma = \delta_0. \quad (47)$$

Так как при $\delta = 1/e$ функция $-\delta \ln \delta$ имеет абсолютный и единственный максимум, то $-\delta \ln \delta$ лежит между этим максимумом и значением $-\delta_0 \ln \delta_0$, т. е.

$$-\delta \ln \delta > -\delta_0 \ln \delta_0,$$

или

$$\alpha \ln \alpha + \beta \ln \beta - \gamma \ln \gamma - \delta \ln \delta > \alpha \ln \alpha + \beta \ln \beta - \gamma \ln \gamma - \delta_0 \ln \delta_0.$$

Итак, чтобы доказать, что верхнее выражение имеет положительный знак, достаточно это сделать для нижнего выражения. Если ввести сумму

$$\alpha + \beta = \sigma,$$

то по (47) также имеем сумму

$$\gamma + \delta_0 = \sigma.$$

Тогда исследуемое выражение можно представить как

$$[\alpha \ln \alpha + (\sigma - \alpha) \ln(\sigma - \alpha)] - [\gamma \ln \gamma + (\sigma - \gamma) \ln(\sigma - \gamma)]. \quad (48)$$

Рассмотрим теперь поведение функции

$$x \ln x + (\sigma - x) \ln(\sigma - x),$$

в которой σ остается постоянной.

Эта функция достигает своего абсолютного и единственного минимума при $x = \sigma/2$; значит, ее значение тем меньше, чем ближе x подходит к значению $\sigma/2$, или со стороны $x > \sigma/2$, или со стороны $x < \sigma/2$. Величина же $\mathfrak{K}''$, по (38), лежит в пределах между $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$; следовательно, и γ лежит в пределах между α и β , т. е. между α и $\sigma - \alpha$. Поэтому γ лежит ближе к значению $\sigma/2$, являющемуся среднеарифметическим между α и β , чем α . Согласно вышесказанному, отсюда следует, что

$$\gamma \ln \gamma + (\sigma - \gamma) \ln(\sigma - \gamma) < \alpha \ln \alpha + (\sigma - \alpha) \ln(\sigma - \alpha),$$

вследствие чего положительный знак выражения (48), а тем самым и факт возрастания энтропии доказаны.

§ 19. Условия стационарного состояния

Назовем стационарным такое состояние системы, которому соответствует абсолютный максимум полной энтропии, ибо по закону о возрастании энтропии для такого состояния больше никакие изменения вообще невозможны до тех пор, пока система не испытывает никаких воздействий извне. Необходимым условием стационарного состояния является, прежде всего, то, что полная энтропия больше не изменяется во времени, так что все неравенства предыдущего параграфа превращаются в равенства. Как легко видеть, это условие выполняется, если для всех точек и для всех направлений

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'' = \mathfrak{K}''' = \frac{v^2}{c^2} U. \quad (49)$$

Поэтому считаем для всего поля все лучи каждой определенной частоты неполяризованными и имеющими одинаковую интенсивность.

Но условия, необходимые для абсолютного максимума полной энтропии, идут еще дальше. А именно, для *каждого* бесконечно малого виртуального изменения состояния системы вариация полной энтропии S , должна равняться нулю. Значит, если мы себе представим виртуальное изменение,

состоящее в том, что бесконечно малое количество энергии переходит от одного резонатора с частотой ν к другому с частотой ν_1 , тогда как все прочее остается неизменным, то должно быть

$$\delta S_t = \delta S + \delta S_1 = 0,$$

где S и S_1 — энтропии обоих резонаторов. При этом по закону сохранения энергии должно выполняться

$$\delta U + \delta U_1 = 0.$$

Первое из этих уравнений, с учетом (41), дает

$$-\frac{1}{a\nu} \ln \frac{U}{b\nu} \delta U - \frac{1}{a\nu_1} \ln \frac{U_1}{b\nu_1} \delta U_1 = 0.$$

Следовательно, согласно второму уравнению,

$$-\frac{1}{a\nu} \ln \frac{U}{b\nu} = -\frac{1}{a\nu_1} \ln \frac{U_1}{b\nu_1}.$$

Вводя сокращение

$$-\frac{1}{a\nu} \ln \frac{U}{b\nu} = \frac{1}{\vartheta}, \quad (50)$$

получим из последнего уравнения, поскольку ν_1 совершенно произвольна, что значение ϑ для всех находящихся в системе резонаторов в стационарном состоянии должно быть одинаковым. А так как значение U , согласно (49), в стационарном состоянии определяет также значение соответствующего излучения] энергии $\mathfrak{K}$, то стационарное состояние всей системы во всех ее частях зависит только от одного-единственного параметра ϑ .

Выразим теперь значения всех рассматриваемых здесь величин в стационарном состоянии через параметр ϑ . Прежде всего для энергии резонатора с частотой ν из (50) следует

$$U = b\nu e^{-a\nu/\vartheta};$$

затем из (49) для интенсивности монохроматического линейно-поляризованного луча с частотой ν получим

$$\mathfrak{K} = \frac{b\nu^3}{c^2} e^{-\frac{a\nu}{\vartheta}}; \quad (51)$$

далее, из (25) для интенсивности полного излучения энергии в каком-либо направлении имеем

$$K = 2 \int_0^\infty \mathfrak{K} d\nu = \frac{12b\vartheta^4}{c^2 a^4}, \quad (52)$$

а из (28) для объемной плотности энергии поля —

$$u = \frac{4\pi K}{c} = \frac{48\pi b\vartheta^4}{c^3 a^4}. \quad (53)$$

Эта плотность энергии сопоставляется с плотностью энергии колебания одной-единственной частоты следующим образом:

$$u = \int_0^{\infty} u dv,$$

$$u = \frac{8\pi\mathfrak{K}}{c} = \frac{8\pi b\nu^3}{c^3} e^{-\frac{a\nu}{\theta}}.$$

А энтропия резонатора с частотой ν , согласно (41) и (50), равна

$$S = b \left(\frac{\nu}{\theta} + \frac{1}{a} \right) e^{-\frac{a\nu}{\theta}};$$

интенсивность излучения энтропии с частотой ν в каком-либо направлении вследствие (43) и (51) равна

$$\mathfrak{Q} = \frac{b\nu^2}{c^2} \left(\frac{\nu}{\theta} + \frac{1}{a} \right) e^{-a\nu/\theta};$$

интенсивность полного излучения энтропии в каком-либо направлении, согласно (44), равна

$$L = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{Q} dv = \frac{16b\theta^3}{c^2 a^4};$$

наконец, объемная плотность энтропии поля, по (45), имеет вид

$$s = \frac{4\pi L}{c} = \frac{64\pi b\theta^3}{c^3 a^4}. \quad (54)$$

С плотностью энтропии $\mathfrak{S}$ колебания одной-единственной частоты величина s связана следующим образом:

$$s = \int_0^{\infty} \mathfrak{S} dv,$$

$$\mathfrak{S} = \frac{8\pi\mathfrak{Q}}{c} = \frac{8\pi b\nu^2}{c^3} \left(\frac{\nu}{\theta} + \frac{1}{a} \right) e^{-\frac{a\nu}{\theta}}.$$

То, что при приведенных здесь значениях полная энтропия системы S_t действительно обладает абсолютным максимумом, легко показать, подсчитав первую и вторую вариации S_t .

Глава третья

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

§ 20. Термодинамическая энтропия излучения

С признанием электродинамической природы теплового излучения и света рассмотренное в предыдущей главе стационарное состояние приобретает принципиальное термодинамическое значение. Ибо, согласно закону, выведенному Г. Кирхгофом и затем использованному В. Вином⁹ для получения важных заключений, тепловое излучение, возникающее в вакууме, закрытом со всех сторон равномерно нагретыми телами достаточной толщины, не зависит от свойств тел, а полностью определяется единственным параметром — температурой. Это излучение именно такое, как если бы окружающие тела вели себя по отношению к вакууму как полностью «черные».

Само собой разумеется, этот же закон справедлив и тогда, когда вакуум ограничен абсолютно отражающими стенками и когда тела расположены в вакууме где угодно, при том лишь предположении, что по крайней мере в одном месте системы испускаются в конечном количестве лучи всех участков спектра. Если это последнее условие не выполнено, то в вакууме могло бы также наступить в известном смысле неустойчивое состояние излучения, при котором отдельные цвета полностью отсутствуют.

Поскольку, согласно названному здесь закону, число, размеры и природа находящихся в вакууме излучающих и поглощающих тел не имеют никакого значения для свойств стационарного излучения, то сразу же можно прийти к заключению, что условия излучения черных тел выполнены также и для рассмотренного в предыдущей главе стационарного состояния излучения в вакууме, совершенно независимо от того, велико или мало различие между предполагаемыми там электромагнитными резонаторами и центрами теплового излучения в определенных реальных телах.

К такому же заключению приводит и несколько иное рассуждение. Как известно, второе начало теории теплоты требует, чтобы определенная энтропия была свойственна не только теплоте покоящегося тела, но и тепловому излучению¹⁰, ибо когда тело отдает тепло путем излучения, то его энтропия убывает, а по принципу увеличения энтропии эта убыль должна компенсироваться где-то ростом энтропии, что в нашем случае может иметь место только в возникающем тепловом излучении. Если тепловое и электромагнитное излучения отождествить, то ничего другого не остается, как полностью отождествить также и тепловую энтропию излучения, которая должна полностью определяться состоянием самого излучения, с электромагнитной. Делая это, мы снова приходим к выводу, что соответствующее абсолютному максимуму энтропии стационарное состояние излучения од-

⁹ W. Wien. Wied. Ann., 1894, 52, 133.

¹⁰ Ср.: W. Wien. Wied. Ann., 1894, 52, 133.

новременно является состоянием равновесия теплового излучения, т. е. излучения черных тел.

Из отождествления термодинамической энтропии с электромагнитной вытекает целый ряд соотношений между тепловыми и электрическими величинами, важнейшие из которых будут обсуждены в следующих параграфах.

§ 21. Электромагнитное определение температуры

Энтропия находящейся в термодинамическом равновесии системы определяет также и ее температуру. Ибо абсолютная температура равна отношению бесконечно малого количества тепла, подведенного к системе, к вызванному им изменению энтропии в случае, когда система при изменении состояния сохраняется в термодинамическом равновесии. Если взять, к примеру, единицу объема заполненного стационарным излучением вакуума и поддерживать объем постоянным, а излучение стационарным, то энергия системы есть u , а количество подведенного к системе тепла равно изменению энергии, поэтому, согласно (53),

$$du = \frac{192\pi b\vartheta^3}{c^3 a^4} d\vartheta;$$

далее обусловленное этим [подведенным теплом] изменение энтропии s системы, по (54), равно

$$ds = \frac{192\pi b\vartheta^2}{c^3 a^4} d\vartheta,$$

так что абсолютная температура равна отношению

$$du : ds = \vartheta.$$

Значит, абсолютная температура вакуума, заполненного находящимся в стационарном состоянии излучением, является не чем иным, как введенным в § 19 и определенным чисто электромагнитным путем параметром ϑ , от которого зависят все свойства этого состояния, как это уже было там вычислено. Поэтому обратная температура линейно-поляризованного монохроматического луча связана с его частотой ν и интенсивностью $\mathfrak{R}$, согласно (51), следующим образом:

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{a\nu} \ln \frac{b\nu^3}{c^2 \mathfrak{R}}.$$

Если условия стационарного состояния не выполняются, а в вакууме происходят произвольные излучательные процессы, то тогда вообще нельзя говорить о температуре в определенном месте, а также о температуре излучения, идущего в определенном направлении. В таком случае надо каждому отдельному линейно-поляризованному монохроматическому лучу приписывать свою особую температуру, определяемую по его интенсивно-

сти и частоте в соответствии с последним уравнением¹¹. При распространении луч сохраняет эту свою температуру неизменной одновременно со своей интенсивностью, даже если он, например, проходит через фокус до тех пор, пока он не будет разделен или поглощен.

С другой стороны, каждый резонатор обладает вполне определенной температурой, которая получается по (50). Значит, стационарное состояние излучения может быть определено также и тем, что все резонаторы и все монохроматические лучи системы обладают той же самой температурой.

§ 22. Зависимость полного излучения от температуры

Полная интенсивность излучения энергии в каком-либо направлении дается выражением для K в (52). Поскольку она пропорциональна четвертой степени температуры, то (52) выражает известный закон Стефана — Больцмана, справедливость которого была доказана термодинамическим путем г-ном Л. Больцманом. Недавно этот закон получил замечательное экспериментальное подтверждение в результате исследований О. Луммера и Э. Прингсхейма¹², по крайней мере в пределах температурного интервала от $\vartheta = 290^\circ$ до $\vartheta = 1560^\circ$.

§ 23. Распределение энергии в нормальном спектре

Закон, по которому полная интенсивность излучения K при стационарном излучении распределяется по интенсивностям излучения $\mathfrak{R}$ отдельных частот, дается уравнением (51). Так как обычно этот закон относят не к частотам ν , а к длинам волн λ , то также и здесь мы выполним соответствующие преобразования, для которых обозначим через $E_\lambda d\lambda$ полное (неполяризованное) излучение, заключенное между длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$.

В соответствии с (25) $K = 2 \int_0^\infty \mathfrak{R} d\nu = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda$.

Следовательно, если в первом интеграле вместо ν ввести в качестве переменной интегрирования $\lambda = c/\nu$, то

$$d\nu = -\frac{cd\lambda}{\lambda^2},$$

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda = 2c \int_0^\infty \frac{\mathfrak{R}}{\lambda^2} d\lambda,$$

откуда следует

$$E_\lambda = \frac{2c\mathfrak{R}}{\lambda^2},$$

¹¹ Необходимость подобного расширения понятия температуры впервые отмечалась, вероятно, Видеманом: *E. Wiedemann. Wied. Ann.*, 1888, 34, 448; ср. также: *W. Wien. Wied. Ann.*, 52, 132.

¹² *O. Lummer, E. Pringsheim. Wied. Ann.*, 1897, 63, 395.

или, учитывая (51) и заменяя ν на λ :

$$E_{\lambda} = \frac{2c^2b}{\lambda^5} e^{-\frac{ac}{\lambda\theta}}. \quad (55)$$

Это как раз и есть установленный г-ном Вином ¹³ закон распределения энергии, по меньшей мере приблизительная пригодность которого была выяснена в новейшее время благодаря длительным исследованиям Ф. Пашена ¹⁴, Ф. Пашена и Г. Ваннера ¹⁵, О. Луммера и Э. Прингсхейма ¹⁶.

Г-н Вин вывел свой закон на основе известных предположений о числе содержащихся в единице объема центров излучения и о скорости их движения; в развиваемой здесь теории эти величины не играют никакой роли, но закон появляется как неизбежное следствие принятого в § 17 определения электромагнитной энтропии излучения; следовательно, вопрос о неизбежности закона совпадает с вопросом о неизбежности этого определения. Я неоднократно пытался как-либо видоизменить или обобщить выражение (41) для электромагнитной энтропии резонатора (которым обусловлено также выражение (43) для электромагнитной энтропии излучения), чтобы оно при этом по-прежнему удовлетворяло хорошо обоснованным электромагнитным и термодинамическим законам, но мне это не удалось. Так, например, можно было бы определить энтропию резонатора вместо (41) следующим, более общим способом:

$$S = - \frac{U}{f(\nu)} \ln \frac{U}{\Phi(\nu)},$$

где $f(\nu)$ и $\Phi(\nu)$ — некоторые положительные функции частоты. В таком случае выполнялся бы принцип возрастания энтропии для исследуемых в § 18 электромагнитных процессов, но зато вместо (50) для обратной температуры резонатора мы получили бы выражение:

$$\frac{1}{\theta} = - \frac{1}{f(\nu)} \ln \frac{eU}{\Phi(\nu)},$$

т. е.

$$U = \frac{\Phi(\nu)}{e} e^{-\frac{f(\nu)}{\theta}},$$

и для закона распределения энергии, согласно (49), вместо (51)

$$\mathfrak{K} = \frac{\nu^2 \Phi(\nu)}{c^2 e} e^{-\frac{f(\nu)}{\theta}}. \quad (56)$$

¹³ W. Wien. Wied. Ann., 1896, 58, 662.

¹⁴ F. Paschen. Wied. Ann., 1897, 60, 662; Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1899, 405, 893.

¹⁵ F. Paschen, H. Wanner. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1899, 5.

¹⁶ O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1899, 23, 215; см. также: Beckmann. Inaug-Diss. Tübingen, 1898; H. Rubens. Wied Ann., 1899, 69, 582. В трех последних работах наблюдались отклонения от закона Вина (замечание при корректуре).

Это как раз та форма закона распределения энергии, которую получил г-н Вин на основе вышеназванных предпосылок и из которой, как он это показал, путем надежно обоснованных заключений получается частная форма, приведенная им.

Если же попытаться положить в основу какую-либо другую форму закона распределения энергии, отличающуюся от (56), и отсюда обратным путем вычислить выражение для энтропии, то мы обязательно окажемся в противоречии с принципом возрастания энтропии, на который указывалось в § 18.

Отсюда, как я полагаю, следует заключить, что данное в § 17 определение энтропии излучения, а тем самым и закон распределения энергии Вина, является неизбежным следствием применения принципа возрастания энтропии к электромагнитной теории излучения, и что поэтому пределы применимости этого закона, если только они вообще существуют, совпадают с пределами применимости второго начала термодинамики. Конечно, благодаря всему здесь сказанному широкая экспериментальная проверка этого закона приобретает тем больший принципиальный интерес.

§ 24. Излучение в произвольной среде

Если резонаторы находятся не в вакууме, а в какой-либо произвольной теплопрозрачной среде, то выведенные выше формулы претерпевают лишь то изменение, что вместо скорости света в вакууме появляется скорость света c' в диэлектрике. В соответствии с этим интенсивность полного излучения черного тела, находящегося в такой среде, при температуре ϑ и нормального к его поверхности, согласно (52), равна

$$K' = \frac{12b\vartheta^4}{c'^2 a^4},$$

или

$$K : K' = \frac{1}{c^2} : \frac{1}{c'^2},$$

т. е. интенсивности излучения черных тел в двух различных диатермических средах при одинаковой температуре относятся друг к другу обратно квадратам скоростей света — известный закон, доказанный сперва Г. Кирхгофом, а позднее Р. Клаузиусом.

При этом хотелось бы еще указать на известное обстоятельство, что тело, кажущееся в вакууме черным, неизбежно теряет это свое свойство, если его поместить в среду с отличной от c скоростью света. Значит, является ли тело черным или нет, зависит не только от его собственных свойств, но и от окружающей его среды. Поэтому, ради ясности употребляемых выражений, во многих случаях было бы полезно в первую очередь говорить не о черных «телах», а о черных «поверхностях»: это такие поверхности, на которых не происходит никакого отражения. Критерий, предъявляемый к черному «телу», более сложный: оно должно обязательно обладать, во-

первых, черной поверхностью, во-вторых, кроме того, еще и известной толщиной для каждого вида лучей, минимальная величина которой определяется поглощательной способностью вещества для этого вида лучей. Путем разделения этих обоих условий, существенных для определения понятия черного тела, но совершенно независимых друг от друга, мы более четко выражаем различие между физическими процессами, происходящими на границе тела и внутри него. Ибо даже для сильно поглощающих и излучающих веществ вряд ли возможно какое-либо иное объяснение, чем то, что их излучение наружу возникает не на их поверхности, но внутри них самих, и что поверхность имеет лишь то значение, что идущие изнутри лучи она частично, при отражении, отбрасывает обратно во внутрь, а частично, преломляя их, пропускает наружу ¹⁷.

§ 25. Численные значения

Значения универсальных постоянных a и b в хорошем приближении вычисляются с помощью уже имеющихся измерений.

Г-н Ф. Курльбаум ¹⁸ нашел, что если через S_t обозначить полную энергию, излучаемую с 1 см^2 поверхности черного тела, находящегося при $t^\circ \text{ C}$, в воздух за 1 секунду, то

$$S_{100} - S_0 = 0,01763 \text{ кал.}$$

С другой стороны, полная энергия, излучаемая с единицы поверхности черного тела за единицу времени по всем направлениям в полупространство, согласно (52), равна

$$\int_0^{2\pi} K \cos \theta d\Omega = K \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi K = \frac{12\pi b \vartheta^4}{c^2 a^4}.$$

Следовательно, если принять механический эквивалент тепла за $4,19 \times 10^7 \text{ эрг/кал}$ в абсолютной системе СГС, то получим

$$\frac{12\pi b (373^4 - 273^4)}{c^2 a^4} = 0,01763 \cdot 4,19 \cdot 10^5,$$

или, так как $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$,

$$\frac{b}{a^4} = 1,278 \cdot 10^{15}. \quad (57)$$

¹⁷ Такое объяснение более подробно рассматривается следующими авторами: *E. Lötmel*. Wied. Ann., 1880, 10, 449; *E. Lecher*. Wied. Ann., 1882, 17, 477; *P. H. Dojes*. Werhandelingen. Amsterdam, 1896, 1, sect. 3, N 4; *Smoluchowski*. J. Phys., 1896, 5, 488; Wied. Beibl., 1896, 20, 125; *W. Uljanin*. Wied. Ann., 1897, 62, 528; *F. Kurlbaum*. Wied. Ann., 1899, 67, 846.

¹⁸ *F. Kurlbaum*. Wied. Ann., 1898, 65, 754.

Далее, г-ном Пашеном ¹⁹ как среднее значение из лучших его наблюдений приводится величина постоянной, стоящей в экспоненте формулы Вина (55) : $14\,455\ \mu\cdot^{\circ}\text{C}$. Отсюда, относя к сантиметру, получим

$$ac = 1,4455,$$

или

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10}\ \text{сек}\cdot^{\circ}\text{C};$$

и отсюда, учитывая (57), имеем

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27}\ \text{эрг}\cdot\text{сек}.$$

§ 26. Естественные единицы измерения

Все до сих пор используемые системы единиц, в том числе так называемая абсолютная СГС-система, обязаны своим происхождением пока что случайному стечению обстоятельств, поскольку выбор единиц, лежащих в основе каждой системы, сделан не исходя из общей точки зрения, обязательно приемлемой для всех мест и времен, но исключительно исходя из потребностей нашей земной культуры. Так, единицы длины и времени опираются на нынешние размеры и нынешнее движение нашей планеты; далее, единицы массы и температуры основаны на плотности и основных точках воды, т. е. жидкости, играющей важнейшую роль на поверхности Земли, взятых при давлении, соответствующем средним характеристикам окружающей нас атмосферы. При таком произвольном выборе мы бы, по существу ничего не изменили, если даже, к примеру, за единицу длины приняли бы длину волны света Na . Ибо выбор именно Na среди многих химических элементов снова мог бы быть оправдан только его значительной распространенностью на Земле или наличием у него яркой двойной линии, хорошо заметной для нашего глаза, но не являющейся единственной в своем роде. Поэтому нетрудно себе представить, что в другое время, при изменившихся внешних обстоятельствах, любая из употребляемых до настоящего времени систем единиц частично или полностью утратила бы свое первоначальное естественное значение.

В связи с этим представляло бы интерес заметить, что, используя обе постоянные a и b , появившиеся в выражении (41) для энтропии излучения, мы получаем возможность установить единицы длины, массы, времени и температуры, которые не зависели бы от выбора каких-либо тел или веществ и обязательно сохраняли бы свое значение для всех времен и для всех культур, в том числе и внеземных и нечеловеческих, и которые поэтому можно было бы ввести в качестве «естественных единиц измерений». Для введения четырех единиц — длины, массы, времени и температуры — мы опираемся на обе упомянутые постоянные a и b , затем на величину скорости распространения света в вакууме c и на гравитационную постоянную f . Значения этих четырех величин, выраженные в сантиметрах, грам-

¹⁹ *F. Paschen. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1899, 419.*

мах, секундах и градусах Цельсия, следующие ²⁰:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} \text{ сек} \cdot ^\circ\text{C},$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2 \cdot \text{г/сек},$$

$$c = 3,00 \cdot 10^{10} \text{ см/сек},$$

$$f = 6,685 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{сек}^2.$$

Если выбрать теперь «естественные единицы» так, чтобы в новой системе мер каждая из четырех рассматриваемых нами постоянных приняла значение 1, то для единицы длины получим величину

$$\sqrt{\frac{bf}{c^3}} = 4,13 \cdot 10^{-33} \text{ см},$$

для единицы массы —

$$\sqrt{\frac{bc}{f}} = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ г},$$

для единицы времени —

$$\sqrt{\frac{bf}{c^5}} = 1,38 \cdot 10^{-43} \text{ сек},$$

для единицы температуры —

$$a \sqrt{\frac{c^5}{bf}} = 3,50 \cdot 10^{32} ^\circ\text{C}.$$

Эти единицы сохраняют свое естественное значение до тех пор, пока справедливы законы тяготения, оба начала термодинамики и пока остается неизменной скорость распространения света в вакууме. Поэтому, будучи измеренными самыми разными интеллектами посредством самых разных методов, они будут иметь всегда одно и то же значение.

²⁰ F. Richarz, O. Krigar-Menzel. Anhang. Sitzungsber., 1898, 107, 110; в сокращении: Wied. Ann., 1898, '66, 190.

ЭНТРОПИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ *

§ 1. Введение

В недавно опубликованной работе ¹ о необратимых процессах излучения я предложил выражение для энтропии лучистой теплоты, удовлетворяющее всем требованиям, предъявляемым к этой величине, с одной стороны, термодинамикой, а с другой — электромагнитной теорией света. Если этим выражением воспользоваться для описания состояния стационарного теплового излучения в свободном вакууме, то получится именно то соотношение между интенсивностями излучения отдельных монохроматических лучей, которое дается так называемым законом распределения энергии Вина. Затем мною предпринимались попытки видоизменить или обобщить выражение для энтропии излучения, но так, чтобы оно по-прежнему удовлетворяло всем законам термодинамики и электромагнетизма, хорошо обоснованным теоретически. Безуспешность этих попыток привела меня к выводу, что предложенное выражение, а поэтому также и закон распределения энергии Вина являются необходимым следствием применения принципа увеличения энтропии к электромагнитной теории излучения.

Тогда как новейшие наблюдения Ф. Пашена ² снова подтвердили закон Вина, измерения О. Луммера и Э. Прингсхейма ³, проведенные в области более длинных волн, обнаружили столь значительные расхождения с этим законом, что побудили Тизена ⁴ для интенсивности излучения определенных длин волн заменить формулу Вина другой формулой, которая, с одной стороны, удовлетворяет и закону полного излучения Стефана — Больцмана, и так называемому закону смещения, термодинамически обоснованному Вином, а с другой стороны, значительно лучше приближается к численным результатам, полученным Луммером и Прингсхеймом.

Конфликт между наблюдением и теорией можно с несомненностью констатировать лишь тогда, когда числа, полученные различными наблюдателями, достаточно хорошо согласуются между собой. И все же этот еще обсуждаемый экспериментаторами вопрос побудил меня снова рассмотреть, сопоставить и подвергнуть острой критике теоретические предположения, которые привели к вышеупомянутому выражению для энтропии излучения и в которых, во всяком случае, следовало бы что-то изменить,

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 719—737. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 69.

² *F. Paschen. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1899, 959.

³ *O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1899, 1, 215.

⁴ *M. Thiesen. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1900, 2, 37.

если бы оказалось, что закон распределения энергии Вина не является всеобщим. Мне хотелось бы здесь кратко сообщить о наиболее существенных результатах [этой критики] и, в частности, о найденном способе прямого вычисления энтропии излучения, которая в моих предыдущих работах вводилась просто посредством определения. Так как путем такого вычисления снова получается то же самое выражение для энтропии, то мое убеждение о его значении еще более укрепилось, пусть даже мотивы, на которых это убеждение основано, частично несколько изменились.

Наконец, как частный случай применения закона Вина (который все же подтвержден с помощью точных измерений для области длин волн вплоть до $5\ \mu$), получается формула для вычисления температуры монохроматического, состоящего из гомоцентрических пучков излучения, эмиттируемого малой поверхностью и проходящего через систему центрированных преломляющих сферических поверхностей (включая и отражающие поверхности) вблизи ее оси. Температура излучения, появляющегося за последней преломляющей поверхностью, определяется, согласно ее электромагнитному определению, полностью и исключительно по яркости образуемого им изображения⁵. Яркость изображения, в свою очередь, может быть вычислена по полной интенсивности излучения, величине площади изображения и по телесному углу раствора (максимального расхождения), с которым лучи каждого гомоцентрического пучка попадают на соответствующую точку изображения. Однако при этом нет надобности в измерении температуры тела, в котором эти лучи первоначально возникли, а также можно не обращать внимания на потери энергии, претерпеваемые излучением на его пути вследствие отражения на различных преломляющих поверхностях, адсорбции и т. п.

Насколько мне известно, все же имеются еще физики, защищающие точку зрения, согласно которой следует говорить не о температуре теплового луча самого по себе, а только о температуре излучающего тела. Согласно такой точке зрения, в рассматриваемом случае выходящее из системы линз излучение вообще нельзя было бы охарактеризовать термически, если не принимать во внимание как условия его возникновения, так и весь его путь через все преломляющие поверхности. Это было бы, вообще говоря, очень обстоятельным но ненужным делом. Ибо, в конце концов, важно только то, какими свойствами обладает излучение в месте, где оно проявляет свое действие, а не то, какими свойствами оно обладало раньше, но впоследствии, может быть частично, их растеряло. Впрочем, необходимость приписать излучению самостоятельную температуру в определенных случаях ощущается уже вполне явно. Например, находят некоторое преимущество в том, чтобы говорить о «кажущейся» или «эффективной» температу-

⁵ Взаимосвязь яркости со вторым началом теории тепла (а также и с температурой) обсуждается Г. Гельмгольцем в «Лекциях об электромагнитной теории света», изданных А. Кенигом и К. Рунге (1897, стр. 296), а затем еще подробнее в «Лекциях о теории теплоты», рукопись которых я имел возможность увидеть благодаря любезному предложению издателя г-на Рихардса.

ре Солнца, т. е. о температуре, которую должно было бы иметь Солнце, чтобы посылать на Землю наблюдаемое в действительности полное излучение, если бы, во-первых, оно излучало как черная поверхность той же самой величины и, во-вторых, не было бы никаких потерь энергии излучения на пути к Земле. Эффективная температура Солнца есть не что иное, как действительная температура солнечных лучей, вследствие чего было бы гораздо целесообразнее пользоваться непосредственно этим термином, вместо того чтобы говорить о чисто фиктивной температуре Солнца. Отсюда также следует, что солнечные лучи различного цвета обладают не одинаковой, а различной температурой, так как распределение энергии в солнечном спектре отличается от такого же распределения черного тела. Поэтому каждому монохроматическому солнечному лучу нужно приписывать особую температуру, которую можно вычислить из приводимых формул ⁶.

§ 2. Физические основы теории

Вся рассматриваемая здесь теория основана на законе Кирхгофа о том, что в вакууме, который окружен со всех сторон отражающими стенками и в котором в произвольном порядке расположены произвольные весоные тела, с течением времени устанавливается стационарное состояние теплового излучения, полностью определяемое одним-единственным параметром — температурой — и, в частности, не зависящее от числа, свойств и расположения весоных тел. Следовательно, при изучении свойств стационарного состояния излучения совершенно безразлично, какие именно тела расположены в вакууме, ведь речь идет даже не о том, существуют ли такие тела где-либо в действительности, а только лишь о том, возможно ли вообще в природе существование таких тел со всеми присущими им свойствами. Если только удастся доказать, для какого угодно произвольно взятого частного случая вида и расположения излучающих и поглощающих тел [существование] стационарного состояния излучения, то это состояние не может быть никаким иным, кроме того, какое требуется согласно закону Кирхгофа.

Теперь докажем на самом деле [возможность существования] стационарного состояния излучения для частного случая расположения известных, особенно простых избранных тел, а именно покоящихся линейных резонаторов с малым затуханием и с большой длиной волны, находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга ⁷. Конечно, при этом мы

⁶ Относительно определения температуры посредством измерения энергии излучения ср.: *O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1899, 1, 230; затем: *H. Wanner. Phys. Z.*, 1900, 1, 226.

⁷ Если полагать расстояние между резонаторами малым по сравнению с длинами волн их собственных колебаний, то для распространения излучения получают совершенно иные законы. Это законы нормальной и аномальной дисперсии, а именно, как я в этом особо убедился, в основном в их простейшей форме, предложенной впервые

введем особое допущение — гипотезу о «естественном излучении», которая, однако, вскоре получится сама собой и, пожалуй, может рассматриваться как необходимый постулат второго начала теории тепла. Значит, если исходить из предположения, что законы теплового излучения вообще должны истолковываться чисто электромагнитным путем, то не остается ничего другого, как на основании закона Кирхгофа полностью отождествить найденное стационарное состояние с подобным же состоянием теплового излучения.

Допустимость предположения о *покоящихся* резонаторах могла бы показаться сомнительной с точки зрения механической теории теплоты, так как с конечной температурой необходимо связаны также конечная скорость мельчайших весоных частичек. Между тем при ближайшем рассмотрении обнаруживается, что взаимосвязь, имеющаяся между скоростью весоной молекулы, зависящей, согласно теории газов, от температуры, и тепловым излучением, может быть лишь косвенной. Ибо, как известно, температура определяет не среднюю скорость, а главным образом среднюю живую силу молекулы [ее кинетическую энергию]. Поэтому путем соответствующего выбора масс молекул всегда можно сделать, чтобы при заданной температуре у них были совершенно произвольные средние скорости, в частности, заключенные внутри известных пределов, тогда как интенсивность излучения, наоборот, зависит только и исключительно от температуры.

Дальнейшее опасение, связанное с обсуждаемой здесь теорией, вытекает из того обстоятельства, что эта теория выводит необратимость процесса излучения и вводит понятие энтропии луча путем рассмотрения отдельных резонаторов, а то даже и единственного резонатора⁸. В то же время уже начиная с теории газов принято считать, что возникновение необратимости и определение энтропии становятся возможными только при очень большом числе молекул. Между тем это опасение легко опровергается. Ибо принцип беспорядка, на котором основывается, по-видимому, всякий вид необратимости, в теории газов и в теории теплового излучения реализуется по-разному. Для газов это многочисленные весоные молекулы, создающие беспорядок благодаря нерегулярности их расположения и их скорости, а в пронизываемом лучами вакууме — это многочисленные пучки лучей, которые благодаря их нерегулярно меняющейся частоте и интенсивности

П. Друде (Wied. Ann., 1893, 48, 542). Появляющиеся при этом константы имеют определенные значения, обусловленные затуханием и расстоянием между резонаторами. Этот путь, мне кажется, при дальнейшем следовании по нему приводит к объединению магнето-оптических теорий Г. А. Лоренца и В. Фойгта (ср.: Phys. Z., 1899, 1, 39).

⁸ В этом вопросе заключено основное противоречие между рассматриваемой здесь теорией и соответствующей теорией Вина (W. Wien. Wied. Ann., 1896, 58, 662), где с самого начала, в качестве существенного условия для выполнимости закона излучения, рассматривается большое количество центров излучения, тогда как здесь число резонаторов никак не сказывается на свойствах стационарного состояния излучения.

создают возможность для возникновения энтропии. Для колебаний одного-единственного резонатора эта нерегулярность выражается так же хорошо, как и для излучения в свободном объеме. Ибо в то время как в теории газов живая сила [кинетическая энергия] одной-единственной молекулы является исчезающе малой величиной по сравнению с кинетической энергией даже малейшего количества газа и взятая сама по себе не имеет никакого самостоятельного значения, в теории излучения энергии одного-единственного резонатора имеет тот же порядок величины, что и энергия свободного излучения, заключенная в очень большом по сравнению с размерами резонатора объеме. В соответствии с этим стационарное колебание резонатора, находящегося в стационарном поле излучения и обладающего определенным собственным периодом, представляет собою не единый элементарный процесс, т. е. простое синусоидальное колебание с постоянной амплитудой и фазой—в таком случае энергия колебания, конечно, превращалась бы свободно в работу и никакую энтропию нельзя было бы определить, но оно состоит в наложении друг на друга очень большого числа малых отдельных колебаний с приблизительно одинаковыми периодами и постоянными амплитудами и фазами⁹ или, что математически приводит в точности к тому же самому, представляет собой одно-единственное колебание с постоянной конечной амплитудой, но не регулярно изменяющейся фазой. Во всяком случае, можно говорить о беспорядке, а также и об энтропии и о температуре резонатора.

Из этих соображений следует, и это мне представляется особенно замечательным, что основное различие между самыми короткими создаваемыми Герцем электрическими волнами и самыми длинными тепловыми волнами, возникающими в инфракрасной области, заключается не в длине волны, а гораздо больше в однородности, ибо первое различие только количественное, а последнее — качественное. Волны Герца, при всей возможной их сложности, являются всегда упорядоченными процессами, поэтому к ним гипотеза о естественном излучении неприменима и, следовательно, для них нельзя также определить никакую энтропию и никакую температуру, тогда как, наоборот, даже самый однородный тепловой луч представляет собою неупорядоченный процесс. На этом основано объяснение кажущегося парадокса, заключающегося в том, что по закону распределения энергии Вина интенсивность излучения определенного цвета при неограниченном возрастании температуры не растет так же бесконечно, а асимптотически приближается к конечному граничному значению; поэтому невозможно сделать так, чтобы интенсивность теплового излучения определенного цвета превысила определенную границу, тогда как, с другой стороны, интенсивность волн Герца с определенным периодом колебаний кажется не связанной принципиально ни с каким пределом.

⁹ Уравнение (13) моей предыдущей работы.

§ 3. Увеличение энтропии находящимся в поле излучения резонатором

В моей предыдущей работе я ввел непосредственно в качестве определенных выражения, которые дают энтропию резонатора и энтропию свободного излучения как функции энергии и частоты, а вслед за этим показал, что эти выражения действительно имеют своим следствием закон возрастания энтропии. Здесь нам предстоит пойти более общим путем. Прежде всего установим выражения для сохранения энергии и для возрастания энтропии, не используя никакого специального предположения о величине энтропии, а затем найдем, какое значение надо приписать энтропии излучения, чтобы она обладала всеми физическими свойствами, присущими выводимой термодинамическим путем функции такого же наименования. При этом для энтропии получится вполне определенная величина, а именно та, которую я использовал раньше.

В дальнейшем будут применяться точно те же предположения и обозначения, что и в моей предыдущей работе, с той лишь разницей, что здесь выпадает уравнение, определяющее энтропию как функцию энергии. В соответствии с этим закон сохранения энергии для резонатора с частотой ν , согласно прежнему уравнению (40), гласит:

$$\frac{dU}{dt} + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}') = 0. \quad (1)$$

Здесь U — энергия резонатора, t — время, c — скорость распространения света в вакууме, σ — логарифмический декремент амплитуды колебания резонатора, $d\Omega$ — бесконечно малый телесный угол конуса, вершина которого лежит в резонаторе, наконец, $\mathfrak{R}$ и $\mathfrak{R}'$ — интенсивности обоих, взаимно перпендикулярно поляризованных пучков лучей с частотой ν , падающих внутри конуса с одной стороны на резонатор, $\mathfrak{R}''$ и $\mathfrak{R}'''$ — интенсивности излучения, выходящего из резонатора в том же направлении, следовательно, с противоположной стороны. Согласно (38) и (39), $\mathfrak{R}''$ и $\mathfrak{R}'''$ определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}'' &= \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega, \\ \mathfrak{R}''' &= (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \theta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

где θ — угол между направлением луча и осью резонатора, ω — угол между плоскостью поляризации $\mathfrak{R}$ и плоскостью, проходящей через луч и ось резонатора. Плоскость поляризации $\mathfrak{R}''$ проходит через ось резонатора, а плоскость поляризации $\mathfrak{R}'''$ перпендикулярна предыдущей.

Назовем теперь S энтропией резонатора, а $\mathfrak{S}$ — интенсивностью излучения энтропии с частотой ν в каком-либо направлении и в какой-либо момент времени, так что S является известной функцией от U и ν , а $\mathfrak{S}$ — известной функцией от $\mathfrak{R}$ и ν . Происходящее за время dt изменение энтропии окружающего резонатор поля, согласно уравнению (46) и при

соответствующих обозначениях, равно

$$dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}').$$

Если еще учесть произошедшее за то же время изменение энтропии резонатора dS , то для изменения полной энтропии S_t системы, вызванного имеющими место в резонаторе процессами, получится

$$dS_t = dS + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} dt \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}') \quad (3)$$

— выражение, по своему построению совершенно аналогичное (1).

§ 4. Частный случай

Перейдем теперь к рассмотрению частного случая, когда поле, в котором расположен резонатор, длительно находится в состоянии стационарного излучения. Условием для этого является то, чтобы падающее на резонатор излучение было неполяризованным и постоянным для всех направлений, т. е.

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}_0$$

независимо от времени и направления излучения.

Из (2) следует

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}'' &= \mathfrak{K}_0, \\ \mathfrak{K}''' &= \mathfrak{K}_0 \cos^2 \theta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (3a)$$

Далее, из (1), так как

$$\int \sin^2 \theta d\Omega = \frac{8\pi}{3},$$

получается

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu U - \frac{2c^2\sigma}{\nu} \mathfrak{K}_0 = 0; \quad (4)$$

наконец, для полного изменения энтропии получим, согласно (3), так как $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}' = \mathfrak{L}'' = \mathfrak{L}_0$,

$$dS_t = dS + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} dt \int d\Omega (\mathfrak{L}''' - \mathfrak{L}_0). \quad (5)$$

Если в состоянии стационарного излучения находится не только окружающее резонатор поле, но и вся система, то тогда также и $\mathfrak{K}''' = \mathfrak{K}_0$, энергия резонатора U в этом частном случае будет

$$U_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \mathfrak{K}_0. \quad (6)$$

В этом случае энергия и энтропия во всех частях системы не зависели бы от времени. Назовем поэтому U_0 «стационарным» значением энергии резонатора; энергия U , по выражению (4), с течением времени приближается к этому значению асимптотически.

Итак, энергия резонатора обладает значением, лишь немного отличающимся от стационарного значения U_0 , т. е.

$$U = U_0 + \Delta U. \quad (7)$$

Малую величину ΔU мы могли бы назвать избытком (положительным либо отрицательным) энергии резонатора сверх ее стационарного значения, она является, очевидно, мерой величины и направления отклонения резонатора от его стационарного состояния. Затем получим из (4)

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma v \Delta U = 0 \quad (8)$$

и из (3а)

$$\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \theta \cdot \Delta U; \quad (9)$$

следовательно, разлагая в ряд Тейлора и пренебрегая более высокими степенями ΔU , имеем

$$\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0 + \left(\frac{d\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}} \right)_0 \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \theta \cdot \Delta U + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}^2} \right)_0 \frac{v^4}{c^4} \sin^4 \theta \cdot (\Delta U)^2.$$

Если это выражение подставить в (5), то получится, так как

$$\int \sin^4 \theta d\Omega = \frac{32\pi}{15},$$

$$dS_t = dS + 2\sigma v dt \left(\frac{d\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}} \right)_0 \Delta U + \frac{4\sigma v^3}{5c^2} dt \left(\frac{d^2\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}^2} \right)_0 (\Delta U)^2,$$

или, согласно (8),

$$dS_t = dS - dU \left\{ \left(\frac{d\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}} \right)_0 + \frac{2v^2}{5c^2} \left(\frac{d^2\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}^2} \right)_0 \Delta U \right\}.$$

Теперь

$$dS = \frac{dS}{dU} dU$$

и, согласно (7),

$$\frac{dS}{dU} = \left(\frac{dS}{dU} \right)_0 + \left(\frac{d^2S}{dU^2} \right)_0 \Delta U + \dots$$

Для изменения энтропии всей системы, пренебрегая более высокими степенями ΔU , получим

$$dS_t = dU \left[\left(\frac{dS}{dU} \right)_0 - \left(\frac{d\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}} \right)_0 + \left\{ \left(\frac{d^2S}{dU^2} \right)_0 - \frac{2v^2}{5c^2} \left(\frac{d^2\mathfrak{R}}{d\mathfrak{R}^2} \right)_0 \right\} \Delta U \right].$$

§ 5. Необходимые свойства энтропии

Последнее выражение должно быть всегда положительным, как этого требует второе начало термодинамики, но так как dU может быть положительным либо отрицательным, а ΔU может быть сколь угодно малым, то должно иметь место следующее общее соотношение:

$$\left(\frac{d\mathfrak{L}}{d\mathfrak{R}} \right)_0 = \left(\frac{dS}{dU} \right)_0 \quad (9a)$$

или, интегрируя, с учетом (6)

$$\mathfrak{L}_0 = \frac{v^2}{c^2} S_0, \quad (10)$$

где постоянная интегрирования опущена, поскольку она не имеет никакого физического значения. Точно так же, дифференцируя, имеем

$$\left(\frac{d^2\mathfrak{L}}{d\mathfrak{R}^2} \right)_0 = \frac{c^2}{v^2} \left(\frac{d^2S}{dU^2} \right)_0. \quad (11)$$

Используя это соотношение, получим:

$$dS_t = dU \cdot \Delta U \cdot \frac{3}{5} \frac{d^2S}{dU^2},$$

где индекс 0 как излишний теперь опущен.

Итак, это выражение дает увеличение энтропии, имеющее место, когда находящийся в стационарном поле излучения резонатор, энергия которого U содержит небольшой избыток ΔU сверх ее стационарного значения, претерпевает изменение энергии dU . Следовательно, изменение энтропии зависит только от dU , ΔU и U и, кроме того, как это было ясно и заранее, пропорционально величинам dU и ΔU . Поскольку оно всегда должно быть положительным, а dU и ΔU , согласно (8), всегда имеют противоположные знаки, то последний множитель должен быть отрицательным. Итак, положим

$$\frac{3}{5} \frac{d^2S}{dU^2} = -f(U), \quad (12)$$

так что f есть положительная функция от U , и увеличение энтропии будет

$$dS_t = -dU \cdot \Delta U \cdot f(U); \quad (13)$$

$f(U)$ может еще зависеть от частоты резонатора ν , но только не от его затухания σ , как это видно из уравнения (11), левая часть которого во всяком случае не содержит σ .

Дальнейших заключений о величине энтропии из одного только закона увеличения энтропии извлечь нельзя ни в рассматриваемом здесь частном случае, ни в более общем, когда резонатор находится в произвольном поле излучения. Да, можно было бы даже прямо доказать, что, придавая функ-

ции $f(U)$ какое угодно произвольное положительное значение и вычисляя из него, согласно (12) и (10), выражения для S как функции от U и для $\mathfrak{L}$ как функции от $\mathfrak{R}$, мы всегда получим положительное значение для приведенного в (3) самого общего выражения dS ,¹⁰. Однако это доказательство отняло бы здесь слишком много места. Во всяком случае, отсюда можно по крайней мере заключить, что закона увеличения энтропии самого по себе еще недостаточно, чтобы вычислить выражение для энтропии как функции энергии. Для этой цели необходимо более близкое рассмотрение физического значения функции энтропии. В этом отношении, стало быть, замечание, сделанное в предпоследнем абзаце § 23 моей предыдущей работы, требует исправления.

§ 6. Полное вычисление функции энтропии

Представим себе теперь, что в рассматриваемом стационарном поле излучения вместо одного-единственного резонатора находится сколь угодно большое число n совершенно одинаковых таких же резонаторов, в которых в течение элемента времени dt независимо друг от друга происходят в точности те же самые процессы. Тогда энергия всех резонаторов является суммой отдельных энергий $nU = U_n$, избыток ее сверх стационарного значения, определяющий отклонение от стационарного состояния, есть $n\Delta U = \Delta U_n$, ее изменение за промежуток времени dt есть $ndU = dU_n$, наконец, ее энтропия как сумма всех отдельных энтропий есть $nS = S_n$.

Можно было бы на мгновение предположить, что S_n зависит от U_n таким же образом, как и S от U ; тогда можно было бы также получить значение S_n , подставив U_n вместо U в выражении для S как функции от U . Между тем такое предположение нельзя обосновать никакими соображениями физического характера, так как величина энтропии сама по себе не имеет никакого физического значения, в точности так же, как это имеет место, например, для абсолютной величины силового потенциала. Определенное физическое значение имеет скорее только увеличение энтропии всей системы, происходящее за промежуток времени dt , так как оно является численной мерой для необратимости процесса либо для некомпенсированности превращения работы в теплоту, и к этой величине действительно можно с успехом применять соответствующие умозаключения. Ибо необходимая физическая взаимосвязь между изменением энергии и увеличением энтропии представлялась бы, пожалуй, едва ли постижимой, если не предполагать, что увеличение энтропии при рассматриваемом излучении n резонаторов полностью определяется их энергией U_n , имеющей отклонение от ее стационарного значения ΔU_n , и происходящим за время dt изменением энергии dU_n , и что вследствие этого величина изменения энтропии также получится в том случае, если в выражении (13) повсюду вместо U подставить U_n .

¹⁰ Этому условию удовлетворяет также упомянутая в § 1 формула М. Тизена.

Но, с другой стороны, это увеличение энтропии в любом случае в n раз больше того значения, которое получается по уравнению (13), так как происходят n совершенно одинаковых процессов одновременно и независимо друг от друга. Поэтому мы имеем, пользуясь легко понятными обозначениями

$$[-dU \cdot \Delta U \cdot f(U)]_{U_n} = -ndU \cdot \Delta U \cdot f(U),$$

или

$$dU_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = ndU \cdot \Delta U \cdot f(U).$$

Подставляя здесь повсюду для U_n его значение nU_n , получим

$$f(nU) = \frac{1}{n} f(U),$$

и решением этого функционального уравнения ¹¹ будет

$$f(U) = \frac{\text{const}}{U},$$

или, согласно (12),

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U},$$

где положительная постоянная α может зависеть еще только от частоты ν .

Отсюда следует после двукратного интегрирования

$$S = -\alpha U \ln(\beta U), \quad (14)$$

где β представляет вторую зависящую от ν положительную постоянную. Другая постоянная интегрирования опущена, поскольку она не имеет никакого физического значения.

Наконец, из (10) следует

$$\mathfrak{L}_0 = -\frac{\nu^2}{c^2} \alpha U_0 \ln(\beta U_0),$$

или, учитывая (6) и опустив индекс 0,

$$\mathfrak{L} = -\alpha \mathfrak{K} \ln\left(\frac{\beta c^2}{\nu^2} \mathfrak{K}\right). \quad (15)$$

Добавив еще теперь определение температуры ϑ резонатора

$$dS = \frac{dU}{\vartheta}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU},$$

и, согласно (9а), температуры интенсивности излучения $\mathfrak{K}$

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{d\mathfrak{L}}{d\mathfrak{K}},$$

¹¹ То обстоятельство, что n предполагается целочисленным, не мешает общности этого заключения.

мы получим

$$\frac{1}{\vartheta} = -\alpha \ln(\beta e U)$$

и

$$\frac{1}{\vartheta} = -\alpha \ln\left(\frac{\beta e c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}\right), \quad (16)$$

или

$$\mathfrak{R} = \frac{\nu^2}{\beta e c^2} e^{-\frac{1}{\alpha \vartheta}},$$

и это уравнение после подстановки

$$\frac{1}{\alpha} = f(\nu), \quad \frac{1}{\beta} = \varphi(\nu)$$

переходит в уравнение (56) моей предыдущей работы, которое, согласно термодинамическим исследованиям В. Вина¹², с необходимостью ведет к выводу, что обе функции $f(\nu)$ и $\varphi(\nu)$ являются пропорциональными частоте ν .

Поэтому мы могли бы положить

$$\frac{1}{\alpha} = a\nu, \quad \frac{1}{\beta} = eb\nu,$$

где a и b — универсальные положительные постоянные, после чего уравнения (14) и (15) в точности представляют собой введенные мною ранее непосредственно определения энтропии резонатора S и лучистой энтропии L .

Затем из (16) получается

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{a\nu} \ln \frac{b\nu^3}{c^2 \mathfrak{R}}. \quad (17)$$

Численные значения для a и b , вычисленные мною по измерениям Ф. Курльбаума и измерениям Пашена, следующие:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} \text{ сек} \cdot ^\circ\text{C},$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} \text{ эрг/сек}.$$

§ 7. Температура гомоцентрических лучей

В заключение следует еще, в качестве частного случая применения закона Вина, вычислить температуру монохроматического неполяризованного излучения, идущего от малой поверхности (щели) в перпендикулярном к ней направлении и проходящего через произвольную систему центрированных преломляющих сферических поверхностей вблизи ее оси. Подобное излучение состоит из гомоцентрических пучков и поэтому создает

¹² W. Wien. Wied. Ann., 1896, 58, 662.

за каждой преломляющей (или отражающей) поверхностью действительное либо виртуальное изображение первой, излучающей, поверхности, опять же перпендикулярное оси.

Прежде всего предположим, что последняя среда, как и первая, является чистым вакуумом. Тогда определение температуры, согласно уравнению (17), сводится только к вычислению интенсивности излучения $\mathfrak{R}$ (или, точнее, $\mathfrak{R}_\nu$) в последней среде, а для этого достаточно, как легко показать, знать общую интенсивность монохроматического излучения J_ν , величину поверхности изображения F , а также телесный угол раствора ω лучевого конуса, попадающего в некоторую точку изображения или, соответственно, из нее исходящего.

Интенсивность излучения $\mathfrak{R}_\nu$ для неполяризованного излучения частоты ν , согласно § 11 моей предыдущей работы, определяется так, чтобы с элемента поверхности $d\sigma$ по направлению к противоположащему ему и расположенному на расстоянии r элементу поверхности $d\sigma'$ за время dt и в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ излучалось соответствующее количество энергии

$$2\mathfrak{R}_\nu \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} d\nu dt.$$

Здесь $2\mathfrak{R}_\nu$ есть «яркость» (Helligkeit) неполяризованного монохроматического излучения.

Если $d\sigma$ теперь обозначает элемент поверхности изображения в последней среде, то все падающее на изображение монохроматическое излучение

$$J_\nu = 2\mathfrak{R}_\nu \int d\sigma \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

Величина J_ν , как и предыдущее выражение, имеет размерность количества энергии, так как произведение $d\nu dt$ является безразмерным числом.

Второй интеграл есть не что иное, как телесный угол исходящего из элемента поверхности $d\sigma$ конуса излучения

$$\omega = \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

Если F представляет собой величину всей поверхности изображения, то получается

$$J_\nu = 2\mathfrak{R}_\nu F \omega, \quad (18)$$

и отсюда, используя (17), для температуры излучения имеем

$$\vartheta = \frac{a\nu}{\ln \frac{2b\nu^3 \omega F}{c^2 J_\nu}}. \quad (19)$$

Если рассматриваемая диатермическая среда является не вакуумом, а обладает абсолютным показателем преломления n , то, в согласии с известным законом Кирхгофа — Клаузиуса, в уравнении (17) величину $\mathfrak{R}$ надо

заменить на $\mathfrak{R}/n^2$, а поэтому также и в (18) надо заменить величину J на J/n^2 , и получится обобщенная формула

$$\vartheta = \frac{av}{\ln \frac{2bv^3 n^2 \omega F}{c^2 J_v}},$$

или, используя численные значения для a , b и c ,

$$\vartheta = \frac{0,482 \cdot 10^{-10} v}{\ln \frac{v^3 n^2 F \omega}{J_v} - 107,8} \text{ град в абс. шкале.}$$

Здесь J_v выражена в эрг, v — в сек^{-1} , F — в см^2 .

Вычисленная таким образом температура сохраняется у рассматриваемого излучения до тех пор, пока оно распространяется без помех в диатермической среде, пусть даже это излучение расходится в сколь угодно большом пространстве и на сколь угодно большие расстояния. Ибо если даже при больших удалениях через элемент поверхности проходит все меньшее количество энергии, то зато последняя распределяется по все более узкому выходящему из элемента конусу лучей, так что значение $\mathfrak{R}$ остается совершенно неизменным. Поэтому свободное распространение излучения является полностью обратимым процессом¹³. Обращение его можно осуществить, например, с помощью подходящего вогнутого зеркала или собирающей линзы.

Теперь выясним вопрос о температуре излучения в других средах, лежащих за отдельными преломляющими сферическими поверхностями. В каждой такой среде излучение обладает определенной температурой, которую можно найти по последней формуле, если ее отнести к создаваемому излучением в этой среде действительному или мнимому изображению.

Частота v монохроматического излучения, само собою разумеется, во всех средах одна и та же; далее, по законам геометрической оптики произведение $n^2 F \omega$ во всех средах одинаково. Поэтому, если также еще полная интенсивность излучения J_v при преломлении (или отражении) на некоторой поверхности остается постоянной, то и температура ϑ также остается постоянной. Или, другими словами, температура гомоцентрического пучка лучей не изменяется при правильном преломлении или отражении, если только при этом не происходит никакой потери энергии излучения. В таком случае, следовательно, преломление или отражение, так же как и свободное распространение излучения, полностью обратимо. Но всякое

¹³ Это утверждение некоторым образом отличается от вывода, к которому пришел В. Вин (Wied. Ann., 1894, 52, 162) и согласно которому «все те изменения излучения являются необратимыми, при которых оно, не совершая работы, увеличивает свой объем». По развиваемой здесь теории это могло бы иметь место лишь тогда, когда изменения связаны с эмиссией, либо с диффузным отражением, либо с другим необратимым процессом, но не тогда, когда речь идет о простом прямолинейном распространении уже имеющегося излучения.

ослабление полной интенсивности J , благодаря расщеплению излучения, будь это по двум или по многим различным направлениям, как это имеет место при диффузном отражении, ведет к понижению температуры ϑ пучка лучей. Фактически же вообще при каждом преломлении либо отражении происходит определенная потеря энергии вследствие отражения либо преломления, а вместе с этим также и понижение температуры. Здесь, значит, четко проявляется принципиальное различие, ибо дело заключается в том, ослабляется ли излучение исключительно вследствие его свободного распространения, или же вследствие расщепления, или, соответственно, абсорбции. В первом случае температура остается постоянной, во втором — понижается.

Для астигматического пучка лучей аналогичные закономерности проявляются, вероятно, в какой-то известной степени, только вычисление температуры астигматического пучка лучей ведет к более сложной формуле. В сравнении с этим всякий вид дифракции должен был бы быть связанным с понижением температуры, соответственно с увеличением энтропии, так что явление дифракции естественного излучения вообще можно было бы причислить к необратимым процессам.

Берлин, март 1900 г.

ОБ ОДНОМ УЛУЧШЕНИИ ЗАКОНА ИЗЛУЧЕНИЯ ВИНА *

Интересные результаты, относящиеся к измерению длинноволновой части спектра излучения, о которых г-н Курльбаум сообщил на сегодняшнем заседании и которые были получены им и г-ном Рубенсом, убедительно подтверждают утверждение Луммера и Прингсхейма, основывающееся на их наблюдениях, что закон распределения энергии в спектре Вина справедлив не всегда, в отличие от того, что представлялось многим вплоть до последнего времени; он скорее носит характер предельного случая, применимого в простой форме лишь в области коротких длин волн и низких температур¹. Поскольку сам я на заседаниях этого общества высказывал ту точку зрения, что закон Вина необходимо должен быть справедлив, мне, быть может, будет позволено пояснить соотношение между электромагнитной теорией излучения, развитой мною, и экспериментальными данными.

В соответствии с этой теорией закон распределения энергии излучения определен постольку, поскольку известна зависимость энтропии S линейного резонатора, взаимодействующего с излучением от колебательной энергии U . В моей последней работе по этому вопросу² я, однако, установил, что закон возрастания энтропии сам по себе еще недостаточен для полного определения этой функции. Моя точка зрения о том, что закон Вина существенно ограничен, основывалась на соображениях, вытекающих из оценки бесконечно малого возрастания энтропии системы n одинаковых резонаторов в стационарном поле излучения, которую я произвел двумя различными методами и которая привела к уравнению

$$dU_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = ndU \cdot \Delta U \cdot f(U),$$

где

$$U_n = nU \quad \text{и} \quad f(U) = -\frac{3d^2S}{5dU^2}.$$

Отсюда выражение закона Вина принимает вид

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \text{const}/U.$$

Выражение, стоящее в правой части этого функционального уравнения, и есть упомянутое выше изменение энтропии, поскольку n одинаковых процессов протекают независимо друг от друга и изменения их энтропии

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1900, 2, 202—204. Доклад, сделанный на заседании 19 октября 1900 г. Перевод В. Я. Френкеля.

¹ Г-н Пашен писал мне, что он также обнаружил недавно отклонения от закона Вина.

² *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 730.

поэтому должны просто складываться. Я смог рассмотреть, однако, еще одну возможность, хотя ее и не так легко себе представить и, во всяком случае, трудно проверить. А именно, было показано, что выражение, стоящее в левой части вышеприведенной формулы, не имеет того общего значения, которое я с ним связывал ранее; иначе говоря, что величины U_n , dU_n и ΔU_n сами по себе несущественны для определения рассматриваемого изменения энтропии, но что для этого необходимо знать значение самой энергии U . В связи с этим я в конце концов приступил к построению полностью произвольных уравнений для энтропии, которые, хотя и выглядели более сложными, чем формула Вина, все же представлялись удовлетворяющими всем требованиям термодинамики и электромагнитной теории.

Особенно привлекательно одно из построенных мною выражений, которое почти так же просто, как и формула Вина, и заслуживает рассмотрения, поскольку эта формула недостаточна для того, чтобы охватить всю область наблюдаемых величин. Мы получим это выражение, полагая ³

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}.$$

Это самое простое из всех соотношений, которые приводят к выражению S как логарифмической функции U , получается из вероятностных соображений и, кроме того, для малых значений β дает формулу Вина. Используя

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$$

и закон смещения Вина ⁴, получим формулу, содержащую две константы:

$$E = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{c/\lambda T} - 1}.$$

Эта формула, насколько я могу сейчас судить, соответствует экспериментальным данным, опубликованным к настоящему времени, в той же мере удовлетворительно, как и лучшие выражения, а именно данные Тизеном ⁵, Луммером и Янке ⁶ и Луммером и Прингсхеймом ⁷. Это будет проиллюстрировано некоторыми численными примерами.

Поэтому я полагаю возможным обратить ваше внимание на приведенную новую формулу, которую я считаю наипростейшей (не считая формулы Вина) — с точки зрения электромагнитной теории излучения.

³ Я использую вторую производную S по U , поскольку эта величина имеет простое физическое истолкование.

⁴ Закон смещения Вина имеет вид $S = f(U/\nu)$, где ν — частота резонатора, как это будет показано в другом месте.

⁵ *M. Thiesen. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1900, 2, 67. Из этой работы можно усмотреть, что г-н Тизен предложил свою формулу до того, как господа Луммер и Прингсхейм распространили свои измерения на область длинных волн. Я подчеркиваю это обстоятельство, поскольку я сделал противоположное утверждение (*Ann. Phys.*, 1900, 1, 719) до того, как эта работа была опубликована.

⁶ *O. Lummer, E. Jahnke. Ann. Phys.*, 1900, 3, 288.

⁷ *O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1900, 2, 174.

К ТЕОРИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО СПЕКТРА *

Господа!

Когда несколько недель тому назад я имел честь обратить ваше внимание на новую формулу, которая, как мне представлялось, могла быть использована для выражения закона распределения энергии излучения во всем диапазоне нормального спектра ¹, я уже упомянул, что с моей точки зрения полезность этого выражения базируется не только на исключительно хорошем согласии с несколькими численными значениями, о которых я тогда мог сообщить на основе имевшихся экспериментальных данных ², но, главным образом, на простой структуре формулы, а особенно на том факте, что с ее помощью можно получить очень простое логарифмическое выражение, связывающее энтропию излучающего монохроматического резонатора с его энергией колебаний. Эта формула, как нам кажется, в каждом отдельном случае дает возможность общей интерпретации в гораздо большей степени, чем другие выражения, которые предлагались, за исключением формулы Вина, которая, однако, не была подтверждена данными эксперимента.

Энтропия означает беспорядок, и я думал, что следует искать этот беспорядок в тех нерегулярностях, с которыми колебания резонатора даже в случае полностью стационарного поля излучения изменяют свои амплитуды и фазы постольку, поскольку рассматриваются интервалы времени, большие по сравнению с периодом колебаний, но малые в сравнении с продолжительностью эксперимента. Постоянная энергия стационарно колеблющегося резонатора могла, таким образом, рассматриваться как средняя во времени или, иначе говоря, как мгновенная энергия, усредненная по большому числу идентичных резонаторов, помещенных в одно и то же стационарное поле излучения и расположенных друг от друга настолько далеко, что они не влияют друг на друга. Хотя энтропия резонатора и определялась таким образом, что энергия в один и тот же момент распределяется по большому числу резонаторов, я думал, что эта величина может

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 237—245.* Произнесено на заседании от 14 декабря 1900 г. Перевод В. Я. Френкеля.

¹ Там же, стр. 202.

² Тем временем г-н Рубенс и г-н Курльбаум (*H. Rubens, F. Kurlbaum. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1900, 929*) дали прямое подтверждение ее справедливости и в области очень длинных волн.

быть оценена с помощью электромагнитной теории излучения, если в нее будут привнесены статистические представления, важность которых для второго закона термодинамики была открыта, прежде всего, г-ном Л. Больцманом³. Это ожидание оправдалось; я смог дедуктивно вывести выражение для энтропии монохроматически колеблющегося резонатора и, тем самым, для распределения энергии в случае стационарного излучения, т. е. в случае нормального спектра. Для того чтобы сделать это, было необходимо лишь до некоторой степени расширить гипотезу о «естественном излучении», которая была введена электромагнитной теорией. Кроме этого, я получил другие соотношения, которые, как мне представлялось, имели существенное значение и для других областей физики, а также и химии.

Я не собираюсь систематически и во всех деталях воспроизвести сегодня этот вывод, который базируется на законах электромагнитного излучения, термодинамики и теории вероятностей, но скорее хочу объяснить как можно более ясно истинный смысл теории. Это может быть сделано наиболее простым способом, если я опишу вам новый, совершенно элементарный подход, из которого можно получить без какого-либо знания вида спектральной формулы и без какой-либо теории распределение некоторой заданной энергии по длинам волн нормального спектра, причем соответствующая связь будет выражена с помощью одной мировой постоянной, в то время как другая мировая постоянная свяжет величину температуры и данную энергию излучения. Многие пункты этого подхода покажутся вам произвольными и сложными, но, как я только что указывал, я не хочу обращать внимание на доказательство необходимости и на простые, практические детали, а сосредоточусь на том, чтобы продемонстрировать его убедительность и показать единственность предложенной процедуры для решения данной проблемы.

Рассмотрим большое число монохроматически колеблющихся резонаторов: N — с частотой ν (1/сек), N' — с частотой ν' , N'' — ν'' и т. д. (причем все эти числа резонаторов большие); все резонаторы расположены далеко друг от друга и заключены в диатермическую среду, в которой свет распространяется со скоростью c и которая ограничена отражающими стенками. Пусть, далее, в нашей системе содержится определенное количество энергии, причем эта энергия E (эрг) частично заключена в излучении, которое распространяется в среде, а частично связана с колебательным движением резонаторов. Вопрос заключается в том, каким образом эта энергия в стационарном состоянии распределена по колебаниям резонаторов и по различным частотам излучения, имеющегося в среде, и также, какова будет температура всей системы.

Для ответа на этот вопрос мы рассмотрим сначала колебания резонаторов и произвольным образом наделим их определенным количеством энергии; например, пусть энергия E будет принадлежать N резонаторам

³ L. Boltzmann. Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien, 1887, 76, 373.

частоты ν , E' — резонаторам N' частоты ν' и т. д. Сумма

$$E + E' + E'' + \dots = E_0$$

должна, естественно, быть меньше E_i . Тогда разность $E_i - E_0$ будет приходить на излучение в среде. Мы должны теперь дать выражение для распределения энергии между отдельными резонаторами из группы N резонаторов частоты ν . Если E рассматривается как безгранично делимое количество, такое распределение может быть произведено бесконечно большим числом способов. Мы предположим, однако, — и в этом состоит самый важный момент всего расчета, — что E может быть разделено на точно определенное число равных частей, и используем при этом мировую постоянную $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек. Эта константа, помноженная на общую для резонаторов данной группы частоту, дает нам элемент энергии ϵ в эргах; деля E на ϵ , мы получим число P этих элементов энергии, которые и должны быть распределены между N резонаторами. Если указанное отношение не равно целому числу, мы берем для P ближайшее целое значение.

Ясно, что распределение P элементов энергии по N резонаторам может быть произведено только конечным и хорошо определяемым числом способов. Каждый из этих способов распределения мы назовем «комбинацией», используя выражение, введенное г-ном Больцманом для аналогичной величины. Если мы обозначим резонаторы цифрами 1, 2, 3, . . . , N и запишем их в строку и если, далее, под каждым резонатором запишем значение его энергии в виде числа ее элементов, то каждую комбинацию можно будет представить в следующей символической форме:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Мы выбрали здесь $N = 10$, а $P = 100$. Число всех возможных комбинаций, очевидно, равно числу всех тех подобноговидарядов цифр, которые могут быть получены для данных значений N и P . Для того чтобы исключить возможность недоразумений, мы отметим, что две комбинации нужно считать различающимися друг от друга, если соответствующие ряды содержат одинаковые числа, однако расположенные в различном порядке. Из теории перестановок мы получаем для числа всех возможных комбинаций выражение

$$\frac{N(N+1)(N+2)\dots(N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!},$$

или, с использованием допустимого приближения,

$$\frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

Подобный же расчет мы применили для резонаторов других групп, определяя каждую такую группу числом возможных комбинаций при дан-

ном значении энергии, приходящемся на группу. Умножая все полученные таким образом числа, мы находим полное число R всех возможных комбинаций при произвольном распределении энергии по всем резонаторам.

Итак, каждому произвольным образом выбранному распределению энергии $E, E', E'', \dots$ будет соответствовать определенное число R всех возможных комбинаций, которое оценивается описанным выше образом. Среди всех возможных распределений, допустимых при постоянном значении энергии $E_0 = E + E' + E'' + \dots$, имеется одно вполне определенное, которому соответствует число комбинаций $\mathfrak{R}$, превосходящее подобные числа для любого другого распределения. Мы отыскиваем это распределение, если нужно, методом проб, потому что оно как раз и будет тем распределением, которое установится между резонаторами, помещенными в стационарное поле излучения, если все они вместе обладают энергией E_0 . Величины $E, E', E'', \dots$ могут тогда быть выражены в терминах E_0 . Деля E на N , E' — на N' и т. д., мы получаем стационарные значения энергии отдельного резонатора каждой группы: $U_\nu, U'_{\nu'}, U''_{\nu''}$ и тем самым также объемную плотность соответствующей энергии излучения в диатермической среде и в спектральной области $\nu, \nu + d\nu$

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} U_\nu d\nu,$$

так что энергия, заключенная в среде, также оказывается определенной.

Из всех встречавшихся в рассмотрении величин только E' все еще остается произвольной. Однако легко видеть, как мы можем в конце концов оценить E' из общей энергии E_t , поскольку, если выбранное значение E'_0 ведет, например, к слишком большим величинам E_t , мы должны уменьшить это значение и снова повторить весь цикл расчетов.

После того, как стационарное распределение энергии будет определено подобным способом, с использованием постоянной h , мы можем найти соответствующую температуру ϑ в абсолютных градусах, используя вторую постоянную $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$ эрг/град с помощью соотношения

$$\frac{1}{\vartheta} = k \frac{d \ln \mathfrak{R}_0}{dE_0}.$$

Произведение $k \ln \mathfrak{R}_0$ является энтропией системы резонаторов; она равняется сумме энтропий всех отдельных резонаторов.

Представляется, конечно, очень сложным выполнить в явной форме все указанные выше расчеты, хотя было бы и небезынтересно проверить степень точности данного приближения в каком-либо простом случае. Более общий расчет, который может быть проведен очень просто с использованием указанной выше процедуры, показывает гораздо более прямым способом, что нормальное распределение энергии, определяемое

таким образом для среды, содержащей излучение, дается выражением

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

которое в точности соответствует спектральной формуле, которую я нашел ранее,

$$E_\lambda d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda\theta} - 1} d\lambda.$$

Формальные различия этих двух выражений связаны с различием в определении величин u_ν и E_λ . Первое выражение является в какой-то мере более общим, поскольку оно справедливо для произвольной диатермической среды, в которой свет распространяется со скоростью c . Численные значения постоянных h и k , которые приведены выше, получены с использованием данных измерений Ф. Курльбаума, О. Луммера и Э. Прингсхейма ⁴.

Теперь я сделаю несколько кратких замечаний, касающихся вопроса о необходимости приведенного выше вывода. Тот факт, что выбранный элемент ϵ для данной группы осцилляторов должен быть пропорционален частоте ν , немедленно следует из исключительно важного закона смещения Вина. Выражение, дающее связь между u и U , является одним из основных соотношений электромагнитной теории излучения. В остальном весь вывод основывается на теореме, согласно которой энтропия системы резонаторов с данной энергией пропорциональна логарифму полного числа возможных комплексов при данном значении энергии.

Эта теорема может быть подразделена на две другие: 1) энтропия системы в данном состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния; 2) вероятность любого состояния пропорциональна числу соответствующих комбинаций или, иными словами, каждая определенная комбинация столь же вероятна, как и любая другая. Первая теорема, поскольку речь идет об явлениях излучения, есть как раз определение вероятности состояния, ибо для энергии излучения мы не имеем никакого априорного пути определения вероятности, кроме как определения энтропии излучения. Ситуация здесь отличается от соответствующего положения дел в кинетической теории газов. Вторая теорема является ядром всей представленной здесь теории, ибо в конечном счете ее доказательство может быть получено только эмпирическим путем. Она может быть понята также как более детализированное определение гипотезы об естественном излучении, введенной мною. Эту гипотезу я сформулировал ранее ⁵ в той форме, что энергия излучения совершенно «случай-

⁴ Ф. Курльбаум (Ann. Phys., 1898, 88, 759) дает значение $S_{100} - S_0 = 0,0731 \text{ em/cm}^2$, в то время как О. Луммер и Э. Прингсхейм (Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 176) дают $\lambda_m \theta = 2490 \text{ } \mu \cdot \text{град}$.

⁵ Ann. Phys., 1900, 1, 73.

ным образом» распределена по различным собственным колебаниям, присутствующим в излучении ⁶. Я предполагаю в дальнейшем сообщить в деталях о том рассмотрении, сущность которого здесь была только намечена, с приложением всех вычислений и с обзором успехов развития теории, достигнутых к настоящему времени.

В заключение я хотел бы отметить важное следствие из этой теории, которое в то же время делает возможным дальнейшую проверку ее правильности. Г-н Больцман ⁷ показал, что энтропия одноатомного газа в состоянии равновесия равна $\omega R \ln P_0$, где P_0 — число возможных комбинаций, соответствующих наиболее вероятному распределению скоростей, R — известная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^7$ для кислорода), ω — отношение массы реальной молекулы к массе моля, которое постоянно для всех веществ. Если в газе имеются какие-либо излучающие резонаторы, энтропия всей системы должна быть, согласно развитой здесь теории, пропорциональна логарифму всех возможных комбинаций, включая как скорости, так и излучение. Поскольку в соответствии с электромагнитной теорией излучения скорости атомов полностью независимы от распределения энергии излучения, полное число комбинаций просто равно произведению числа их соответствующих скоростей на число комбинаций, соответствующих излучению. Таким образом, мы получаем для полной энтропии

$$f \ln (P_0 \mathfrak{R}_0) = f \ln P_0 + f \ln \mathfrak{R}_0,$$

где f — коэффициент пропорциональности. Сравнивая это соотношение с найденными ранее выражениями, мы находим

$$f = \omega R = k$$

или

$$\omega = \frac{k}{R} = 1,62 \cdot 10^{-24},$$

т. е. что реальная молекула составляет $1,62 \cdot 10^{-24}$ часть грамм-молекулы, а атом водорода весит $1,64 \cdot 10^{-24}$ г, поскольку $H = 1,01$; в грамм-молекуле любого вещества оказывается, таким образом, $1/\omega = 6,175 \cdot 10^{23}$

⁶ Когда г-н Вин в своем парижском сообщении о теории излучения не счел мою теорию о необратимых явлениях излучения удовлетворительной (поскольку она не давала доказательства того, что гипотеза об естественном излучении является той единственной, которая ведет к необратимости), он, конечно с моей точки зрения, предъявлял к этой гипотезе очень большие требования. Если бы можно было доказать гипотезу, она перестала бы быть гипотезой, и тогда бы и не формулировалась в качестве таковой. Кроме того, в этом случае из нее нельзя было бы вывести ничего нового. С указанной точки зрения можно было бы утверждать, что кинетическая теория газов является неудовлетворительной, поскольку пока никто еще не доказал, что атомная гипотеза является единственной, которая объясняет необратимость. Подобное же возражение с большим или меньшим правом можно было бы выдвинуть против всех индуктивно построенных теорий.

⁷ Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien, 1877, 76, 428.

реальных молекул. Г-н О. Е. Майер⁸ дает для этого числа значение $6,40 \cdot 10^{23}$, которое близко совпадает с приведенным.

Число Лошмидта L , т. е. число молекул газа в 1 см^3 при 0° C и давлении в 1 атм , равняется

$$L = \frac{1013200}{R \cdot 273 \cdot \omega} = 2,76 \cdot 10^{19}.$$

Г-н Друде⁹ нашел, что $L = 2,1 \cdot 10^{19}$.

Постоянная Больцмана — Друде α , т. е. средняя кинетическая энергия атома при 1° K , равна

$$\alpha = \frac{3}{2} \omega R = \frac{3}{2} k = 2,02 \cdot 10^{-16}.$$

Г-н Друде дает для α значение $\alpha = 2,65 \cdot 10^{-16}$.

Элементарный квант электричества e , т. е. электрический заряд одновалентного положительного иона или электрона, будет равняться (если ε — известное значение заряда грамм-иона одновалентного вещества)

$$e = \varepsilon \omega = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}.$$

Г-н Ф. Рихарц¹⁰ получил для e значение $1,29 \cdot 10^{-10}$, а г-н Дж. Дж. Томсон¹¹ (недавно) — $6,5 \cdot 10^{-10}$.

Если данная теория является полностью правильной, все эти соотношения должны быть верными не приближенно, а абсолютно. Точность рассчитанных величин поэтому по существу совпадает с точностью определения постоянной k , менее всего известной; поэтому приведенная оценка k может считаться много лучшей, чем все другие, сделанные к настоящему времени. Проверка ее более прямыми методами является важной и необходимой задачей дальнейшего исследования.

⁸ O. E. Meyer. Die Kinetische Theorie der Gase, 1899, S. 337.

⁹ P. Drude. Ann. Phys., 1900, 1, 578.

¹⁰ F. Richarz. Ann. Phys., 1894, 52, 397.

¹¹ J. J. Thomson. Philos. Mag., 1898, 46, 528.

О ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ В НОРМАЛЬНОМ СПЕКТРЕ *

ВВЕДЕНИЕ

Новейшие спектральные измерения О. Луммера и Э. Прингсхейма ¹, а еще более убедительно измерения Г. Рубенса и Ф. Курльбаума ², подтвердившие одновременно результат, полученный ранее Г. Бекманом ³, показали, что закон распределения энергии в нормальном спектре, выведенный сначала В. Вином из молекулярно-кинетических соображений, а позднее мною из теории электромагнитного излучения, не является всеобщим.

Значит, во всяком случае теория нуждается в улучшении, и в дальнейшем я попытаюсь это сделать на основе развитой мною теории электромагнитного излучения. Для этого прежде всего необходимо в цепочке заключений, ведущих к закону распределения Вина, разыскать звено, поддающееся изменению. Затем речь будет идти о том, чтобы это звено из цепочки удалить и создать вместо него подходящую замену.

То, что физические основы электромагнитной теории излучения, включая гипотезу о «естественном излучении», способны выдержать даже весьма острую критику, я показал в моей последней статье по этому предмету ⁴; и так как вычисления, насколько я знаю, также не содержали никаких ошибок, то остается утверждать, что закон распределения энергии в нормальном спектре будет полностью определен, если удастся вычислить энтропию S облучаемого, монохроматически колеблющегося резонатора как функцию его колебательной энергии. Ибо тогда из соотношения $dS/dU = 1/\vartheta$ получится зависимость энергии U от температуры ϑ , а так как энергия U , с другой стороны, связана с плотностью излучения соответствующей частоты ⁵, то получится также и зависимость этой плотности излучения от температуры. Нормальное распределение энергии — это такое, при котором плотности излучения всех различных частот обладают одинаковой температурой.

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1901, 4, 553—563. В иной форме доложено на заседании Немецкого физического Общества 19 октября и 19 декабря 1900 г.: *Verhandlungen*, 1900, 2, 202, 237. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1900, 2, 163.

² *H. Rubens, F. Kurlbaum. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1900, 929.

³ *H. Beckmann. Inaug-Dissert. Tübingen*, 1898, ср. также: *H. Rubens. Wied. Ann.*, 1899, 69, 582.

⁴ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 719.

⁵ См. ниже, уравнение (8).

Тем самым вся проблема сводится к задаче определения S как функции от U , и решению этой задачи посвящена самая существенная часть ниже-следующего исследования. В первой моей работе по этому вопросу я ввел S непосредственно путем определения, без дальнейшего обоснования, в виде простой функции от U , и ограничился тем, что показал, что такое выражение для энтропии удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к ней термодинамикой. Я тогда считал, что такое выражение является единственным возможным и что поэтому закон Вина, из него вытекающий, обязательно является всеобщим законом. При позднейшем, более тщательном исследовании ⁶ мне показалось, однако, что должны быть также еще другие выражения, удовлетворяющие тем же [требованиям], и что поэтому, во всяком случае, необходимо еще одно условие, чтобы можно было однозначно вычислить S . Я был уверен, что мне удалось найти такое условие в виде утверждения, которое мне непосредственно тогда представлялось убедительным. А именно, пусть имеется система из N одинаковых резонаторов, расположенных в том же самом стационарном поле излучения, и пусть состояние этой системы близко к состоянию теплового равновесия. При бесконечно малом необратимом изменении [состояния] этой системы связанное с ним увеличение полной энтропии $S_N = NS$ зависит только от полной энергии системы $U_N = NU$ и от ее изменения, но не зависит от энергии U отдельных резонаторов. Это утверждение снова ведет с необходимостью к закону распределения энергии Вина. Но так как теперь последний не подтверждается опытом, то мы вынуждены прийти к заключению, что и это наше утверждение не является всеобщим и поэтому должно быть удалено из теории ⁷.

Следовательно, должно быть введено другое условие, позволяющее выполнить вычисление S , а чтобы это сделать, необходимо более тщательное рассмотрение смысла понятия энтропии. Указание на то направление, которому должны следовать наши рассуждения, можно получить, принимая во внимание несостоятельность ранее сделанного предположения. Ниже описан путь, ведущий к новому, более простому выражению для энтропии и одновременно с этим также к новой формуле закона излучения, которая, по-видимому, не противоречит ни одному из фактов, установленных до настоящего времени.

⁶ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 730.

⁷ С этим можно сравнить критику, которой это утверждение уже было подвергнуто: *W. Wien. Rapport für den Pariser Congress*, 1900, 2, 40; *O. Lummer. Loc. cit.*, p. 92.

I. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ РЕЗОНАТОРА КАК ФУНКЦИИ ЕГО ЭНЕРГИИ

§ 1

Энтропия обусловлена беспорядком, и этот беспорядок, согласно электромагнитной теории излучения, содержится в монохроматических колебаниях резонатора, даже если он длительно находится в стационарном поле излучения, в нерегулярности, с которой он постоянно изменяет свою амплитуду и фазу, поскольку мы рассматриваем промежутки времени, большие по сравнению со временем одного колебания, но малые по сравнению со временем измерения. Если бы амплитуда и фаза были абсолютно постоянными, следовательно, колебания совершенно однородными, то никакой энтропии не было бы, а колебательная энергия могла бы совершенно свободно превращаться в работу. Сообразно с этим под постоянной энергией U одного-единственного стационарно колеблющегося резонатора надо понимать ее среднее по времени значение, или, что ведет к тому же самому, среднее значение энергий в одно и то же время большого числа N одинаковых резонаторов, находящихся в том же самом стационарном поле излучения и достаточно далеко удаленных друг от друга, так чтобы не воздействовать друг на друга непосредственно. В этом смысле мы и будем в дальнейшем говорить о средней энергии U одного-единственного резонатора. Тогда полной энергии

$$U_N = NU \tag{1}$$

такой системы N резонаторов соответствует определенная полная энтропия этой системы

$$S_N = NS, \tag{2}$$

где S — средняя энтропия одного-единственного резонатора, и эта энтропия S_N определяется тем беспорядком, с которым полная энергия U_N распределяется между отдельными резонаторами.

§ 2

Теперь положим энтропию S_N системы, с точностью до остающейся произвольной аддитивной постоянной, пропорциональной логарифму вероятности того, что N резонаторов все вместе обладают энергией U_N ; следовательно,

$$S_N = k \ln W + \text{const.} \tag{3}$$

Такое утверждение, по моему мнению, приводит по существу к определению названной вероятности W , ибо в предпосылках, лежащих в основе электромагнитной теории излучения, нет никакой точки опоры, поз-

воляющей говорить о такой вероятности в определенном смысле. В пользу нашего определения говорит, прежде всего, его простота и его близкое сходство с известным определением кинетической теории газов⁸.

§ 3

Теперь речь идет о том, чтобы найти вероятность W того, что N резонаторов все вместе обладают колебательной энергией U_N . Для этого необходимо представлять себе U_N не в виде непрерывной, неограниченно делимой величины, а в виде величины дискретной, состоящей из целого числа конечных равных частей. Если мы такую часть назовем элементом энергии ε , то можно положить

$$U_N = P\varepsilon, \quad (4)$$

где P — целое, вообще говоря, большое число, тогда как значение величины ε еще надо установить.

Теперь очевидно, что распределение P элементов энергии по N резонаторам можно осуществить некоторым конечным вполне определенным числом различных способов. Каждый подобный способ распределения назовем «комбинацией», используя выражение, применяемое для подобного понятия Л. Больцманом. Обозначив резонаторы цифрами $1, 2, 3, \dots, N$, запишем их в виде ряда одну за другой и под каждым резонатором поставим число элементов энергии, доставшееся ему при некотором произвольном их распределении. Для каждой комбинации получим символ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Здесь принято $N = 10$, $P = 100$. Число $\mathfrak{N}$ всех возможных комбинаций, очевидно, равно числу всех возможных числовых изображений, которые можно получить для нижнего ряда при определенных N и P .

Ради ясности следует еще заметить, что две комбинации считаются различными, если соответствующие числовые изображения содержат те же самые числа, но в различной последовательности.

Так, для числа всех возможных комбинаций, согласно комбинаторике, получается

$$\mathfrak{N} = \frac{N(N+1)(N+2)\dots(N+P-1)}{1\cdot 2\cdot 3\dots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}.$$

Формула Стирлинга дает в первом приближении

$$N! = N^N;$$

следовательно, в соответствующем приближении

$$\mathfrak{N} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}.$$

⁸ L. Boltzmann. Sitzungsber Akad. Wiss. Wien, 1877, 76, 428.

§ 4

Гипотеза, которую мы теперь хотим положить в основу дальнейшего расчета, гласит следующее: вероятность того, что N резонаторов в совокупности обладают колебательной энергией U_N , пропорциональна числу $\mathfrak{N}$ всех возможных комбинаций распределения энергии U_N среди N резонаторов, или, другими словами, любая определенная комбинация так же вероятна, как и любая другая определенная комбинация. Осуществляется ли эта гипотеза на самом деле, можно проверить в конечном счете только опытным путем. Но зато становится возможным и обратное: в том случае, если опыт однажды решит в ее пользу, из справедливости этой гипотезы можно будет извлечь дальнейшие заключения относительно конкретной природы колебаний резонатора, а именно относительно характера возникающих при этом «индифферентных и по своей величине сравнимых первоначальных возможностей», пользуясь способом выражения Крисса⁹. При теперешнем состоянии вопроса дальнейшее продвижение в этом направлении, конечно, должно было бы казаться еще преждевременным.

§ 5

Согласно введенной гипотезе в связи с уравнением (3) энтропия рассматриваемой системы резонаторов, при удобном определении аддитивной постоянной, равна

$$S_N = k \ln \mathfrak{N} = k \{ (N + P) \ln (N + P) - N \ln N - P \ln P \}, \quad (5)$$

и с учетом (4) и (1):

$$S_N = kN \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right\}.$$

Следовательно, согласно (2), энтропия S одного резонатора как функция его энергии U равна

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right\}. \quad (6)$$

II. ВЫВОД ЗАКОНА СМЕЩЕНИЯ ВИНА

§ 6

Вслед за законом Кирхгофа о пропорциональности излучательной и поглощательной способностей открытый В. Вином¹⁰ и названный его именем так называемый закон смещения, включающий в себя, как частный случай, закон Стефана — Больцмана о зависимости [энергии] полного

⁹ Joh. Kries. Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Freiburg, 1886, S. 36.

¹⁰ W. Wien. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1893, 55.

излучения от температуры, образует самую ценную составную часть в хорошо обоснованном фундаменте теории теплового излучения. В трактовке, приданной ему М. Тизеном ¹¹, он гласит:

$$Ed\lambda = \vartheta^5 \psi(\lambda, \vartheta) d\lambda,$$

где λ — длина волны, $Ed\lambda$ — объемная плотность «черного» излучения ¹², приходящегося на спектральный участок от λ до $\lambda + d\lambda$, ϑ — температура и $\psi(x)$ — известная функция единственного аргумента x .

§ 7

Теперь выясним, что же можно узнать из закона смещения Вина о зависимости энтропии S нашего резонатора от его энергии и от его собственной частоты в том общем случае, когда резонатор находится в произвольной диатермической среде. С этой целью, прежде всего, обобщим формулировку закона, данную Тизеном, на случай излучения, находящегося в произвольной диатермической среде со скоростью распространения света c . Так как нам предстоит рассматривать не полное излучение, а монохроматическое, то будет необходимо при сравнении различных диатермических сред вместо длины волны λ ввести частоту ν .

Итак, обозначим объемную плотность относящейся к спектральной области от ν до $\nu + d\nu$ лучистой энергии посредством $u d\nu$, тогда надо писать $u d\nu$ вместо $E d\nu$, c/ν вместо λ и $c d\nu/\nu^2$ вместо $d\lambda$. После чего получится

$$u = \vartheta^5 \frac{c}{\nu^2} \psi\left(\frac{c\vartheta}{\nu}\right).$$

Согласно известному закону Кирхгофа — Клаузиуса, энергия, излучаемая в диатермическую среду с единицы поверхности черного тела в единицу времени, при определенной температуре ϑ и определенной частоте ν обратно пропорциональна квадрату скорости распространения c^2 ; значит, объемная плотность энергии u обратно пропорциональна c^3 , и мы получим

$$u = \frac{\vartheta^5}{\nu^2 c^3} f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right),$$

где постоянная функция f от c не зависит.

Вместо этого мы могли бы также написать, понимая под f каждый раз, также и в дальнейшем, новую функцию одного-единственного аргумента:

$$u = \frac{\nu^3}{c^3} f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right). \quad (7)$$

¹¹ М. Thiesen. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 66.

¹² Возможно, еще удобнее было бы говорить о «белом» излучении, имея в виду надлежащее обобщение того, что уже теперь понимают под «совершенно белым светом».

Отсюда, между прочим, видно, что, как известно, лучистая энергия, содержащаяся при определенной температуре и частоте в кубе с ребром, равным длине волны, есть $u\lambda^3$ и для всех диатермических сред одна и та же.

§ 8

Чтобы теперь перейти от объемной плотности излучения u к энергии U находящегося в поле излучения резонатора, колеблющегося стационарно с той же самой частотой ν , используем соотношение, приведенное в уравнении (34) моей работы о необратимых процессах излучения ¹³:

$$\mathfrak{R} = \frac{\nu^2}{c^2} U$$

($\mathfrak{R}$ — это интенсивность монохроматического линейно-поляризованного луча ¹⁴), которое совместно с известной формулой

$$u = \frac{8\pi\mathfrak{R}}{c}$$

дает соотношение:

$$u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U. \quad (8)$$

Отсюда и из (7) следует:

$$U = \nu f \left(\frac{\vartheta}{\nu} \right),$$

где теперь c вообще выпало. Вместо этого мы могли бы также написать:

$$\vartheta = \nu f \left(\frac{U}{\nu} \right).$$

§ 9

Введем, наконец, еще энтропию резонатора S , полагая

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}. \quad (9)$$

Тогда получится

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\nu} f \left(\frac{U}{\nu} \right)$$

и, интегрируя,

$$S = f \left(\frac{U}{\nu} \right), \quad (10)$$

т. е. энтропия колеблющегося в произвольной диатермической среде ре-

¹³ *M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.*

¹⁴ См. формулу (23) на стр. 211. (Прим. перев.)

зонатора зависит от единственной переменной U/ν и помимо ее содержит только универсальные постоянные. Это есть самая простая известная мне формулировка закона смещения Вина.

§ 10

Если мы сопоставим с законом смещения Вина в последней формулировке выражение для энтропии (6), то увидим, что элемент энергии ε должен быть пропорционален частоте ν ; следовательно,

$$\varepsilon = h\nu$$

и, значит,

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right\}.$$

Здесь h и k — универсальные постоянные.

Подставляя в (9), получим

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{k}{h\nu} \ln \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right), \quad (11)$$

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1},$$

и из (8) следует затем искомый закон распределения энергии:

$$u = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}, \quad (12)$$

или также, если с помощью приведенных в § 7 подстановок вместо частоты ν ввести снова длину волны λ ,

$$E = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda\vartheta}} - 1}. \quad (13)$$

Выражения для интенсивности и для энтропии распространяющегося в диатермической среде излучения, как и закон увеличения полной энтропии при нестационарных процессах излучения, я намерен вывести в другом месте.

III. ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

§ 11

Значения обеих универсальных постоянных h и k вычисляются весьма точно, если использовать имеющиеся измерения. Ф. Курльбаум¹⁵ нашел, что если обозначить через S_t полную энергию, излучаемую в воздух в 1 сек с 1 см² находящегося при t° С черного тела, то

$$S_{100} - S_0 = 0,0731 \text{ вт/см}^2 = 7,31 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{сек.}$$

Отсюда для объемной плотности полной энергии излучения в воздухе при единице абсолютной температуры получается

$$\frac{4 \cdot 7,31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10} \cdot (373^4 - 273^4)} = 7,061 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{град}^4.$$

С другой стороны, согласно (12), объемная плотность полной лучистой энергии при $\vartheta = 1$ равна

$$u = \int_0^\infty u dv = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{v^3 dv}{e^{\frac{hv}{k}} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty v^3 (e^{-\frac{hv}{k}} + e^{-\frac{2hv}{k}} + e^{-\frac{3hv}{k}} + \dots) dv$$

и после почленного интегрирования

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot 6 \left(\frac{k}{h} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot 1,0823.$$

Если сюда подставить $u = 7,061 \cdot 10^{-15}$, то получится, так как $c = 3 \cdot 10^{10}$,

$$\frac{k^4}{h^3} = 1,1682 \cdot 10^{15}. \quad (14)$$

§ 12

О. Луммер и Э. Прингсхейм¹⁶ определили произведение $\lambda_m \vartheta$, где λ_m — длина волны, на которую приходится максимум E в воздухе при температуре ϑ , вплоть до 2940 $\mu \cdot \text{град}$.

Следовательно, в абсолютных единицах,

$$\lambda_m \vartheta = 0,294 \text{ см} \cdot \text{град}.$$

С другой стороны, если производную от E по λ положить равной нулю, причем $\lambda = \lambda_m$, то из (13) следует

$$\left(1 - \frac{ch}{5k\lambda_m \vartheta} \right) e^{\frac{ch}{k\lambda_m \vartheta}} = 1$$

¹⁵ F. Kurlbaum. Wied. Ann., 1898, 65, 759.

¹⁶ O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1900, 2, 176.

и из этого трансцендентного уравнения —

$$\lambda_m \vartheta = \frac{ch}{4,9651k}.$$

Следовательно,

$$\frac{h}{k} = \frac{4,9651 \cdot 0,294}{3 \cdot 10^{10}} = 4,866 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда и из (14) получаются значения для универсальных постоянных:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \quad (15)$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}. \quad (16)$$

Это те же самые числа, которые я приводил в моем предыдущем сообщении.

ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОМ КВАНТЕ МАТЕРИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСТВА *

В своем основополагающем труде «О соотношении между вторым началом механической теории теплоты и исчислением вероятностей или законами теплового равновесия» г-н Л. Больцман ¹ выразил энтропию находящегося в равновесии одноатомного газа через логарифм вероятности его состояния, при этом он доказал соотношение ²

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{2}{3} \Omega = \frac{2}{3} \ln \wp.$$

Здесь dQ — подводимая извне теплота, измеренная в механических единицах, T — средняя живая сила [кинетическая энергия] атома и $\Omega = \ln \wp$ — натуральный логарифм вероятности стационарного распределения скоростей атомов, измеряемой числом $\wp$ возможных «комбинаций».

Если обозначить через m массу одного грамм-атома, ω — отношение массы действительного атома к массе грамм-атома и $\overline{c^2}$ — средний квадрат его скорости, то имеем

$$T = \frac{1}{2} \omega m \overline{c^2}$$

и далее

$$\overline{c^2} = \frac{3R\vartheta}{m},$$

где R — так называемая абсолютная газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^7$ эрг/г $\times$ $\times$ моль $\cdot$ град для $O = 16$), ϑ — температура; следовательно, энтропия газа равна

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = \omega R \ln \wp.$$

С другой стороны, в развиваемой мной электромагнитной теории теплового излучения для энтропии большого числа независимо [друг от друга колеблющихся линейных резонаторов, находящихся в стационарном

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1901, 4, 564—566. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *L. Boltzmann. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 1877, 76, 373.

² Там же, стр. 428.

поле излучения, получается следующее выражение ³:

$$k \ln \mathfrak{N},$$

где $\mathfrak{N}$ — число возможных комбинаций, $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$ эрг/град ⁴.

Проявляющаяся здесь взаимосвязь между энтропией и вероятностью имеет физический смысл, пожалуй, только в том случае, если она справедлива не только для скоростей атомов и колебаний резонаторов в отдельности, но и для обоих процессов, взятых совместно. Значит, если в газе имеются также излучающие резонаторы, то энтропия всей системы должна быть пропорциональна логарифму числа всех возможных комбинаций, образуемых скоростями и излучением, взятыми вместе. Но так как по электромагнитной теории излучения скорости атомов совершенно не зависят от распределения лучистой энергии, то общее число комбинаций попросту равно произведению чисел, относящихся соответственно к скоростям и к излучению, откуда полная энтропия равна

$$f \ln (\mathfrak{P}\mathfrak{N}) = f \ln \mathfrak{P} + f \ln \mathfrak{N},$$

где f — коэффициент пропорциональности. Первое слагаемое есть кинетическая энтропия, второе — энтропия излучения. Сравнивая с предыдущими выражениями, получим

$$f = \omega R = k,$$

или $\omega = k/R = 1,62 \cdot 10^{-24}$, т. е. действительная молекула в $1,62 \cdot 10^{-24}$ раз больше грамм-молекулы, или атом водорода весит $1,64 \cdot 10^{-24}$ г, так как $H = 1,01$, или на 1 грамм-молекулу всякого вещества приходится $1/\omega = 6,175 \cdot 10^{23}$ действительных молекул. По подсчетам г-на О. Е. Майера ⁵ это число равно $640 \cdot 10^{21}$; значит, числа почти совпадают.

Постоянная Ломмидта n_0 , т. е. число молекул газа в 1 см^3 при 0° C и при давлении 1 атм, равна

$$n_0 = \frac{1013 \cdot 200}{R \cdot 273 \cdot \omega} = 2,76 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}.$$

Г-н Друде ⁶ нашел, что $n_0 = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Постоянная Больцмана — Друде α , т. е. средняя живая сила атома при абсолютной температуре 1° , равна

$$\alpha = \frac{3}{2} \omega R = \frac{3}{2} k = 2,02 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Г-н Друде ⁷ нашел, что $\alpha = 2,65 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$.

³ См. предыдущую работу «О законе распределения энергии в нормальном спектре», уравнение (5).

⁴ Там же, уравнение (16).

⁵ О. Е. Meyer. Die Kinetische Theorie der Gase, 1899, S. 337.

⁶ P. Drude. Ann. Phys., 1900, 1, 578.

⁷ Там же.

Элементарный квант электричества e , т. е. электрический заряд положительного одновалентного иона или электрона, если через ϵ обозначить известный заряд одновалентного грамм-иона, равен

$$e = \epsilon \omega = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ электростатических единиц.}$$

Г-н Рихарц⁸ нашел величину $1,29 \cdot 10^{-10}$, г-н Дж. Дж. Томсон⁹ — новейшее значение $6,5 \cdot 10^{-10}$.

Все эти соотношения справедливы не приблизительно, но абсолютно, если только теория вообще правильна. Поэтому точность рассчитанных чисел по существу определяется точностью сравнительно самой ненадежной величины — постоянной излучения k и далеко превосходит, таким образом, все определения этих величин, имеющиеся до настоящего времени. Их проверка прямыми методами становится сколь важной, столь и необходимой задачей дальнейшего исследования.

⁸ *E. Richarz. Wied. Ann.*, 1894, 52, 397.

⁹ *J. J. Thomson. Philos. Mag.*, 1898, 46, 528.

О НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗЛУЧЕНИЯ *

Дополнение

В прошлом году я сообщил в этом журнале ¹ об итогах исследований необратимых процессов излучения. В этих исследованиях мне удалось показать, что теория, трактующая явления излучения света и тепла исключительно как электромагнитные процессы, позволяет также на чисто электромагнитной основе обсудить оба начала термодинамики в их применении к лучистой теплоте. Но для этого вводится только одно предположение, названное мною гипотезой об естественном излучении и по существу заключающееся в том, что всякий, даже кажущийся вполне однородным тепловой и световой луч следует рассматривать как процесс нерегулярного наложения очень многих простых гармонических элементарных колебаний с почти равными периодами.

Самый важный и одновременно самый трудный момент этого исследования заключался в том, чтобы доказать, что существует величина, полностью определяемая физическим состоянием рассматриваемой системы в данный момент времени и обладающая свойством при всех происходящих в системе процессах изменяться всегда только в одном и том же определенном направлении, т. е., в соответствии с определением ее знака, эта величина либо всегда возрастает, либо всегда убывает. Как только удастся указать подобную функцию состояния [системы], то одновременно тем самым получится также доказательство того, что физические процессы протекают в системе односторонне, необратимо, и что система постоянно стремится к некоторому конечному, стационарному состоянию, которое достигается тогда, когда наша функция достигает своего абсолютного максимума или, соответственно, минимума. Поэтому исчерпывающие сведения о выражении для этой функции одновременно являются также и точными сведениями о стационарном состоянии излучения и об его зависимости от энергии и частот всех имеющихся в системе лучей и, прежде всего, о распределении энергии по отдельным участкам стационарного, так называемого нормального, спектра.

Подобную величину, постоянно изменяющуюся указанным образом, выражающуюся очень простой математической формулой я нашел сначала для концентрических сферических волн, в центре которых находится

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1901, 16, 818—831. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1900, 1, 69.

линейный резонатор ², а позднее также и для произвольных лучей, распространяющихся в эвакуированном объеме, достаточно большом по сравнению с расположенными в нем линейными резонаторами ³, и этим было получено доказательство необратимости рассматриваемых процессов излучения. Вследствие ее аналогии с известной в термодинамике функцией, я назвал эту величину электромагнитной энтропией системы; при всех процессах излучения эта величина непрерывно возрастает. Максимум электромагнитной энтропии для стационарного состояния дает именно то спектральное распределение энергии, которое за несколько лет до этого В. Вин, опиравшийся на другие гипотезы, установил в качестве нормального распределения энергии и которое благодаря новейшим и точнейшим спектральным измерениям, а именно измерениям Ф. Пашена, было признано близко соответствующим действительности. Вследствие этого я пришел к выводу, который я высказал также в моем вышеназванном сообщении, что введенное мною первоначально только путем определения выражение для электромагнитной энтропии, как единственное такого рода, которое я тогда мог привести, должно быть также и всеобщим, из чего с необходимостью вытекало, что закон распределения Вина должен быть пригоден для всех температур и для всех длин волн. Между тем подобный вывод оказался ошибочным, так как более новые опыты, а именно измерения О. Луммера и Э. Прингсхайма ⁴, так же как и Г. Рубенса и Ф. Курльбаума ⁵ для более длинных волн, соответственно для более высоких температур обнаружили несомненные отклонения от закона Вина.

Вследствие этого теория снова была поставлена перед задачей нахождения нового выражения для энтропии, имеющего всеобъемлющее значение.

Такое выражение, с одной стороны, так же как и ранее мною установленное, должно обеспечивать непрерывное возрастание энтропии при всех рассматриваемых процессах излучения, но, с другой стороны, для стационарного состояния излучения должно давать распределение энергии, которое находится в соответствии со всеми соотношениями, установленными опытным путем. Конечно, это выражение для энтропии в области коротких длин волн или низких температур должно переходить в прежнее простое выражение, соответствующее закону Вина.

Возможно, на первый взгляд могло бы показаться странным, что существует не только одна-единственная функция состояния, но несколько функций разного вида, причем все они обладают свойством неизменно возрастать при рассматриваемых процессах излучения. Но это обстоятельство хорошо объясняется неоднократно подчеркивавшимся мною фактом, что рассматриваемые здесь процессы излучения являются еще далеко не самыми общими среди тех, которые могли бы осуществляться в природе. Если бы мы были в состоянии подвергнуть соответствующему

M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, 1122; 1898, 449.

Там же, 1899, стр. 440.

O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 163.

H. Rubens, F. Kurlbaum. Ann. Phys., 1901, 4, 649.

точному анализу самые общие, возможные в природе процессы излучения, то, вероятно, мы бы обнаружили, что существует всего только одна-единственная функция, обладающая свойством энтропии — при всех обстоятельствах возрастать по своей величине. Однако при нынешнем состоянии наших знаний такой путь для определения выражения для энтропии кажется еще непреодолимым.

Но если речь идет только о доказательстве необратимости рассматриваемых процессов, то, очевидно, достаточно, если станет известной хотя бы одна-единственная функция состояния, обладающая свойством непрерывно расти со временем. Этот момент я уже обсуждал в подобном же плане в моем более раннем сообщении ⁶, и поэтому могу здесь ограничиться ссылкой на сделанные там замечания.

Для поставленной выше задачи мне действительно удалось найти решение, так как удалось вывести выражение для энтропии ⁷, которое, если его применить к состоянию стационарного излучения (теплового равновесия), кажется согласующимся с опытными фактами ⁸, установленными вплоть до настоящего времени посредством прямых измерений. Поэтому теории необратимого излучения остается еще выполнить доказательство того, что названное выражение для энтропии также во всех нестационарных процессах излучения, рассматриваемых в имеющейся к настоящему времени теории, действительно всегда приводит к увеличению энтропии. И это будет сделано в нижеследующем сообщении.

Ради наибольшей краткости и удобства я всюду при этом ссылаюсь непосредственно на определения, обозначения и утверждения моей цитированной вначале статьи такого же названия, а также продолжаю дальнейшую нумерацию параграфов и уравнений просто в порядке очереди.

§ 27. Более общее определение электромагнитной энтропии

Теперь мы определим, так же как и в § 17, новую величину S_t , определяемую физическим состоянием системы, которую мы назовем *полной электромагнитной энтропией* системы:

$$S_t = \sum S + \int s d\tau.$$

Суммирование $\sum$ снова идет по всем резонаторам, а интегрирование — по всем элементам объема, пронизываемого полем. Поэтому назовем S

⁶ M. Planck. Sitzungsber Akad. Wiss. Berlin, 1898, 452.

⁷ M. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 553.

⁸ H. Rubens, F. Kurlbaum. Ann. Phys., 1901, 4, 649; F. Paschen. Ann. Phys., 1901, 4, 277; O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1901, 3, 39. При некоторых измерениях, конечно, все еще остается небольшое расхождение между наблюдением и теорией (ср.: O. Lummer, E. Pringsheim. Ann. Phys., 1901, 6, 192), объяснение которого следует предоставить будущему.

энтропией одного-единственного резонатора, а s — плотностью энтропии в некоторой точке поля.

Энтропию S одного резонатора, обладающего частотой ν и энергией U , мы определяем следующим образом:

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right\}, \quad (58)$$

где h и k — две универсальные положительные постоянные. Для малых значений аргумента U/ν , т. е. для коротких длин волн или для малых энергий, эта функция совпадает с выражением для S , введенным посредством уравнения (41). Ибо при этом получается, пренебрегая малыми величинами более высокого порядка:

$$S = - \frac{kU}{h\nu} \ln \frac{U}{eh\nu},$$

тогда как прежнее определение по уравнению (41) гласило:

$$S = - \frac{U}{a\nu} \ln \frac{U}{eb\nu}.$$

Прежде всего отсюда видно, что область применимости законов, выведенных из прежнего определения, ограничивается той областью длин волн и энергий, для которых U/ν мало по сравнению с h . Далее, численные значения постоянных h и k , очевидно, легко определяются путем сравнения со значениями a и b , ранее вычисленных мною по измерениям Ф. Курльбаума и Пашена. Ибо путем сравнения обоих последних выражений для S получается

$$h = b \text{ и } k = b/a.$$

Итак, в § 25 я нашел

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} \text{ сек} \cdot \text{град},$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}.$$

Следовательно,

$$h = 6,885 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

$$k = 1,429 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Между тем вычисленные мною по измерениям Ф. Курльбаума и О. Луммера и Э. Прингсхейма значения⁹ следующие:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}. \quad (59)$$

Расхождение между числами соответствует разбросу между измерениями различных наблюдателей и приблизительно отображает имеющуюся еще к настоящему времени неопределенность.

⁹ *M. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 563.*

Объемную плотность энтропии s в некоторой точке O поля излучения, так же как и плотность энергии u , мы определяем путем рассмотрения всех лучей, проходящих через эту точку. А именно, мы приписываем каждому пучку лучей кроме определенной энергии также и определенную энтропию, распространяющуюся вместе с пучком. Представим себе совершенно так же, как в § 11, небольшой прямолинейный отрезок r , идущий в каком-либо направлении (θ, φ) , и как в начальной, так и в конечной точках этого отрезка по элементу поверхности $d\sigma$ и $d\sigma'$, расположенных перпендикулярно к r . Тогда полное количество энтропии, проходящее за время dt сквозь поверхность $d\sigma$ по направлению к поверхности $d\sigma'$, определяется выражением

$$dt \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} L, \quad (60)$$

где L — интенсивность излучения энтропии в направлении (θ, φ) — зависит от состояния излучения, как это сейчас будет рассмотрено подробнее.

Положим L , так же как и K в § 11, равной сумме, члены которой обусловлены отдельными монохроматическими лучами, идущими в том же самом направлении, и определим интенсивность излучения энтропии одного монохроматического полностью ¹⁰ поляризованного луча с интенсивностью $\mathfrak{K}$ следующим выражением ¹¹:

$$\mathfrak{L} = \frac{kv^2}{c^2} \left\{ \left(1 + \frac{c^2 \mathfrak{K}}{hv^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 \mathfrak{K}}{hv^3} \right) - \frac{c^2 \mathfrak{K}}{hv^3} \ln \frac{c^2 \mathfrak{K}}{hv^3} \right\}. \quad (61)$$

В общем случае, когда монохроматический луч поляризован не линейно, но обладает главными интенсивностями $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$, интенсивность его излучения энтропии имеет величину

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}',$$

где $\mathfrak{L}$ — величина, которую дает выражение (61) при подстановке в него $\mathfrak{K}'$ вместо $\mathfrak{K}$. Поэтому полная интенсивность излучения энтропии в направлении (θ, φ)

$$L = \int_0^\infty dv (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}')$$

и объемная плотность энтропии, аналогично уравнению (27),

$$s = \frac{1}{c} \int L d\Omega.$$

¹⁰ Поляризован ли луч линейно или эллиптически — это не составляет для его энтропии никакой разницы, так как всякий полностью эллиптически-поляризованный луч можно без труда, например посредством полного внутреннего отражения, превратить в линейно-поляризованный.

¹¹ Это выражение получается, если уравнение (58) сопоставить со всегда справедливыми соотношениями (10) и (6) моей работы об энтропии и температуре (Ann. Phys., 1900, 1, 719).

Если в частном случае все проходящие через O лучи неполяризованы и их интенсивность не зависит от направления, то $\mathfrak{K} = \mathfrak{K}'$, $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}'$ и

$$L = 2 \int_0^\infty \mathfrak{L} d\nu, \quad (62)$$

$$s = \frac{4\pi L}{c} = \frac{8\pi}{c} \int_0^\infty \mathfrak{L} d\nu. \quad (63)$$

§ 28. Возрастание энтропии

Теперь мы хотим, на основе вышеприведенных определений, вычислить изменение, претерпеваемое полной энтропией S_t нашей системы за промежуток времени dt . При этом мы будем в точности следовать аналогичному способу вычисления энергии системы, использованному в § 16.

Если никакого резонатора нет, то каждый из бесконечно большого числа имеющихся в поле [излучения] пучков лучей при своем прямолинейном распространении одновременно со своей интенсивностью [энергией] сохраняет неизменной также и свою энтропию. То же имеет место при отражении от одной из поверхностей, ограничивающих поле, которые предполагаются гладкими и абсолютно зеркальными. Следовательно, излучательные процессы в чистом поле не могут вызывать никакого изменения энтропии¹². Напротив, каждый резонатор вызывает, вообще говоря, изменение энтропии в падающем на него пучке лучей. Вычислим полное изменение энтропии, которое рассмотренный выше резонатор вызывает за время dt в окружающем его поле. При этом нам надо учитывать только те монохроматические лучи, которые соответствуют частоте ν резонатора, так как все прочие лучи [этим] резонатором совершенно не изменяются.

В направлении (θ, φ) на резонатор падает произвольно поляризованный пучок лучей, энергия которого характеризуется главными интенсивностями $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$, вследствие чего его энтропия излучения обладает интенсивностью $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$. За время dt этот пучок лучей в соответствии с выражением (36) приносит на резонатор энтропию

$$(\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega,$$

вследствие чего со стороны приходящего луча такое же количество энтропии отбирается от поля. В том же направлении (θ, φ) с другой стороны резонатора выходит поляризованный определенным образом пучок лучей, энергия которого характеризуется главными интенсивностями $\mathfrak{K}''$ и $\mathfrak{K}'''$,

¹² Ср.: *W. Wien. Ann. Phys.*, 1900, 3, 534; 1901, 4, 422; затем: *J. D. van der Waals jr. Jubelband für H. A. Lorentz*. 1900, S. 587. Эти авторы высказывали несколько различные мнения.

вследствие чего его энтропия излучения обладает соответствующей интенсивностью $\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}'''$. Поэтому в окружающее поле за время dt приносится энтропия:

$$(\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''') dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} d\Omega.$$

В целом происходящее за время dt в окружающем резонатор поле изменение энтропии получается путем вычитания предпоследнего выражения из последнего и последующего интегрирования по $d\Omega$:

$$dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}'). \quad (64)$$

Если еще принять во внимание произошедшее за то же время изменение энтропии резонатора

$$\frac{dS}{dt} dt = \frac{dS}{dU} \frac{dU}{dt} dt,$$

то, прибавляя это выражение к (64) и суммируя по всем резонаторам, получим искомое изменение полной энтропии системы

$$\frac{dS_t}{dt} dt = dt \sum \left[\frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}') + \frac{dS}{dU} \frac{dU}{dt} \right].$$

Далее мы хотим привести доказательство того, что выражение, стоящее за знаком суммирования Σ , всегда положительно, включая сюда крайний случай — нуль. С этой целью подставим вместо $\frac{dU}{dt}$ приведенное в (40) значение и, таким образом, получим

$$\frac{dS_t}{dt} = \sum \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega \left(\mathfrak{L}'' - \mathfrak{R}'' \frac{dS}{dU} + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{R}''' \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L} + \mathfrak{R} \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L}' + \mathfrak{R}' \frac{dS}{dU} \right).$$

Теперь еще остается только показать, что выражение, стоящее в скобках, для всех произвольных значений положительных величин U , $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}'$, θ , ω всегда положительно, поскольку, согласно уравнению (38),

$$\mathfrak{R}'' = \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega \quad (65)$$

и, согласно уравнению (39),

$$\mathfrak{R}''' = (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \theta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \theta.$$

Введя для сокращения

$$\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega = \mathfrak{R} + \mathfrak{R}' - \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R}_0'', \quad (66)$$

получим

$$\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0'' \cos^2 \theta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \theta. \quad (67)$$

Прежде всего рассмотрим слагаемое

$$\mathfrak{L}''' - \mathfrak{K}''' \frac{dS}{dU} = f(\mathfrak{K}'''),$$

в котором мы можем рассматривать U и, следовательно, также $\frac{dS}{dU}$ как постоянные и, наоборот, $\mathfrak{K}'''$ и, следовательно, также $\mathfrak{L}'''$ как переменные. Тогда, учитывая (61) и (58), получается

$$\frac{df}{d\mathfrak{K}'''} = \frac{d\mathfrak{L}'''}{d\mathfrak{K}'''} - \frac{dS}{dU} = \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}'''} + 1 \right) - \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right),$$

$$\frac{d^2 f}{d\mathfrak{K}'''^2} = - \frac{k}{h\nu \mathfrak{K}'''} \cdot \frac{1}{1 + \frac{c^2 \mathfrak{K}'''}{h\nu^3}} < 0.$$

Отсюда следует, что зависимость $f(\mathfrak{K}''')$ обладает единственным максимумом, а именно при $\mathfrak{K}''' = (\nu^2/c^2) U$.

Теперь, согласно (67), $\mathfrak{K}'''$ заключена между $\mathfrak{K}_0'''$ и $\nu^2 U^2/c^2$, поэтому, во всяком случае,

$$f(\mathfrak{K}''') > f(\mathfrak{K}_0'''),$$

т. е.

$$\mathfrak{L}''' - \mathfrak{K}''' \frac{dS}{dU} > \mathfrak{L}_0''' - \mathfrak{K}_0''' \frac{dS}{dU},$$

и чтобы выполнить доказательство, достаточно показать, что выражение

$$\mathfrak{L}'' - \mathfrak{K}'' \frac{dS}{dU} + \mathfrak{L}_0''' - \mathfrak{K}_0''' \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L} + \mathfrak{K} \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L}' + \mathfrak{K}' \frac{dS}{dU},$$

согласно (66), является тем же самым, что выражение

$$(\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}_0''') - (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'),$$

т. е. положительно. Для этого мы введем

$$\mathfrak{K} + \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}_0''' = \mathfrak{E}.$$

Согласно (65) и (66), $\mathfrak{K}''$ и $\mathfrak{K}_0'''$ заключены в пределах между $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$. Теперь рассмотрим величину

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}' = F(\mathfrak{K})$$

как функцию только от одной $\mathfrak{K}$, причем положим $\mathfrak{E}$ постоянной, а поэтому будем считать, что $\mathfrak{K}'$ зависит от $\mathfrak{K}$. Тогда все дело сводится еще только к [определению] знака выражения

$$F(\mathfrak{K}'') - F(\mathfrak{K}).$$

Учитывая (61), после дифференцирования получается

$$\frac{dF}{d\mathfrak{K}} = \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu^3}{c^2\mathfrak{K}} + 1 \right) - \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu^3}{c^2\mathfrak{K}'} + 1 \right),$$

$$\frac{d^2F}{d\mathfrak{K}^2} = -\frac{k}{h\nu\mathfrak{K}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{c^2\mathfrak{K}}{h\nu^3}} - \frac{k}{h\nu\mathfrak{K}'} \cdot \frac{1}{1 + \frac{c^2\mathfrak{K}'}{h\nu^3}} < 0.$$

Отсюда следует, что функция $F(\mathfrak{K})$ обладает единственным максимумом, а именно при $\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = 1/2 \mathfrak{S}$, и что по обе стороны этого максимума она симметрично убывает. Значит, чем ближе аргумент $\mathfrak{K}$ подходит к значению $\mathfrak{S}/2$, безразлично с какой стороны, тем больше будет величина F .

Теперь величина $\mathfrak{K}''$ лежит, во всяком случае, ближе к значению $\mathfrak{S}/2$, являющемуся средним арифметическим как для $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$, так и для $\mathfrak{K}''$ и $\mathfrak{K}_0''$, чем величина $\mathfrak{K}$, потому что $\mathfrak{K}''$ и $\mathfrak{K}_0''$ расположены между $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{K}'$. Следовательно, $F(\mathfrak{K}'') > F(\mathfrak{K})$, и тем самым доказательство возрастания энтропии получено.

Значит, каждый из рассматриваемых процессов излучения протекает односторонне в смысле увеличения энтропии до тех пор, пока с максимумом энтропии также не будет достигнуто стационарное состояние излучения, характеризующееся соотношениями ¹³

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'' = \mathfrak{K}_0'' = \mathfrak{K}''' = \frac{\nu^2 U}{c^2}.$$

Если мы рассмотрим использованные в ходе доказательства предположения, то легко выяснится, что в точности то же самое доказательство можно было бы провести и в более общем случае, что вместо определения (58) в основу определения энтропии S можно было бы положить другое определение, лишь бы всегда можно было принять

$$\frac{d^2S}{dU^2} > 0$$

и определить $\mathfrak{Z}$ как функцию от $\mathfrak{K}$ в соответствии с выражением, вычисленным по сделанному к (61) замечанию.

Это утверждение я высказывал уже при ранее предоставившейся возможности ¹⁴, не приводя, однако, в то время его доказательства.

§ 29. Термодинамические выводы

При отождествлении электромагнитной энтропии с термодинамической получается ряд термодинамических соотношений, важнейшие из которых будут вычислены ниже.

¹³ Прямой вывод этих соотношений, значительно упрощенный благодаря ограничению случаем стационарного состояния излучения, я кратко описал в Phys. Z., 1901, 2, 530.

¹⁴ M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 730.

Прежде всего из (58) для температуры ϑ линейного резонатора, колеблющегося с определенной частотой и обладающего энергией U , получается

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU} = \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right)$$

или

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1},$$

а также из (61) для температуры ϑ монохроматического линейно-поляризованного луча с интенсивностью $\mathfrak{R}$ получается

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{d\mathfrak{L}}{d\mathfrak{R}} = \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu^3}{c^2\mathfrak{R}} + 1 \right) \quad (68)$$

или

$$\mathfrak{R} = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1}.$$

В стационарном состоянии излучения все лучи и все резонаторы обладают одной и той же температурой. Поэтому последнее выражение дает распределение энергии по всем различным частотам ν нормального спектра. Следовательно, полная интенсивность K излучения, идущего в каком-либо направлении, согласно (25), будет

$$K = 2 \int_0^\infty \mathfrak{R} d\nu = \frac{2h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1}$$

и, разлагая подынтегральное выражение в степенной ряд и почленно его интегрируя, имеем

$$K = \frac{2h}{c^2} \cdot 6 \left(\frac{k\vartheta}{h} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{12\epsilon k^4 \vartheta^4}{c^2 h^3},$$

где для сокращения взято

$$1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots = 1,0823 = \epsilon.$$

Объемная плотность энергии полного излучения, согласно (28), равна

$$u = \frac{4\pi K}{c} = \frac{48\pi\epsilon k^4 \vartheta^4}{c^3 h^3}.$$

В сравнении с этим объемная плотность энергии монохроматического излучения, приходящегося на частоту ν , будет

$$u = \frac{8\pi\mathfrak{R}}{c} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1}.$$

Аналогичным образом также можно выразить в зависимости от температуры и энтропии S резонатора и энтропию $\mathfrak{L}$ распространяющегося излучения как объемную плотность энтропии $\mathfrak{z}$ монохроматического излучения и объемную плотность энтропии s полного излучения.

§ 30. Температура гомоцентрических лучей

В заключение я еще вычислю, расширив область применимости предложенной мною ранее формулы ¹⁵, температуру монохроматического неполяризованного излучения, испускаемого малой поверхностью (щелью) в перпендикулярном [к ней] направлении и проходящего сквозь произвольную систему центрированных преломляющих сферических поверхностей вблизи ее оси. Такое излучение состоит из гомоцентрических пучков и поэтому за последней преломляющей поверхностью оно создает действительное или мнимое изображение первой, испускающей поверхности, опять же перпендикулярное оси.

Если обозначить, так же как и ранее, полную интенсивность монохроматического излучения через J_ν , величину поверхности изображения через F , телесный угол раствора сходящегося в некоторой точке изображения конуса лучей через ω , то, согласно уравнению (18) цитированной работы,

$$J_\nu = 2 \mathfrak{L} F \omega;$$

следовательно, после вычисления отсюда $\mathfrak{L}$ и подстановки его в (68) получим

$$\vartheta = \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{\ln \left(\frac{2h\nu^3 F \omega}{c^2 J_\nu} + 1 \right)}.$$

Если излучение проходит не в вакууме, а в среде, обладающей показателем преломления n , то в последнем выражении следует вместо c подставить c/n , и тогда получится, после подстановки $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек и значений h и k из (59),

$$\vartheta = \frac{0,487 \cdot 10^{-10} \nu}{\ln \left(\frac{1,46 \cdot 10^{-47} \nu^3 n^2 F \omega}{J_\nu} + 1 \right)} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Здесь надо брать натуральный логарифм, J_ν выражается в эрг, ν — в сек⁻¹, F — в см⁻².

Эта формула дает абсолютную температуру монохроматического луча для любой интенсивности и для любой длины волны. Однако для видимых лучей слагаемое 1 в знаменателе почти всегда можно отбросить; тогда формула приводится к виду, предложенному ранее.

¹⁵ М. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 734.

ЗАКОНЫ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ГИПОТЕЗА ЭЛЕМЕНТАРНОГО КВАНТА ДЕЙСТВИЯ*

1. Принципы классической механики, развитые дальше благодаря построению электродинамики, электронной теории в частности, настолько хорошо оправдались во всех областях физики, где речь идет об упорядоченных, т. е. контролируемых во всех деталях процессах, что непреходящее стремление к единству физической картины мира порождало надежду на возможность успешного распространения этих принципов без существенных изменений и на те тонкие физические явления, законы которых удавалось понять лишь косвенно, путем статистического рассмотрения. И действительно, развитие кинетической теории газов на протяжении длительного времени казалось блестяще оправдало связанные с ней ожидания. Вводя простые и разумные представления, она перенесла воззрения и методы расчетов в мир атомных и электронных масштабов, добиваясь благодаря этому многочисленных подтвержденных опытом результатов в самых различных областях. Всплывавшие то здесь, то там принципиальные трудности не казались непреодолимыми в силу чувства, что в рамках самой классической динамики в нашем распоряжении имеется еще достаточно дополнительных средств.

Сегодня мы должны признать, что эта надежда оказалась иллюзорной. Рамки классической динамики, даже если иметь в виду и то обобщение, которое было вызвано принципом относительности Лоренца — Эйнштейна, оказались слишком узкими, чтобы охватить все те физические явления, которые не поддаются прямому наблюдению нашими грубыми органами чувств. Первое, вряд ли уже оспариваемое доказательство подобного заключения, дает нам выявившееся в универсальных законах теплового излучения вопиющее противоречие между классической теорией и опытом.

Противоречие это столь глубокое, что для низких температур и, соответственно, для коротких волн, измеренное излучение совершенно другого порядка величины, а именно намного меньше, чем вычисленное по

* Доклад, прочитанный в Брюсселе на I Сольвеевском конгрессе по физике в 1911 г. Текст доклада и дискуссия по нему опубликованы впервые на французском языке в кн.: *La theorie de la rayonnement et les quanta*. Paris, 1912, p. 93—132. Просмотренный Планком немецкий перевод опубликован в кн.: *Die Theorie der Strahlung und die Quanten*. Abhandlungen der Bunsengesellschaft, Bd. 3. Berlin, 1913, S. 77—108. Перевод А. М. Френка.

классической теории. Согласно формуле, выведенной впервые Рэлеем ¹, затем Лоренцом ² для длинных волн и Джинсом ³ для любых волн, классическая теория дает для объемной плотности энергии «черного» излучения в интервале волн от λ до $\lambda + d\lambda$

$$u_{\lambda}d\lambda = C \frac{T}{\lambda^4} d\lambda. \quad (1)$$

Измерения Пашена ⁴, Луммера и Прингсхейма ⁵, Рубенса и Курльбаума ⁶ и др., напротив, лучше всего согласуются пока с формулой

$$u_{\lambda}d\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{\frac{C_2}{\lambda T} - 1}. \quad (2)$$

Если эта формула и не абсолютно точна, то во всяком случае она настолько близка к действительности, что мы должны признать ее наиболее удобным выражением фактов. Для больших значений произведения λT обе формулы (1) и (2) тождественны; для малых значений, напротив, появляется уже названное выше огромное расхождение.

Теперь возникает вопрос, каким образом теория может примириться с фактами, и именно этому вопросу посвящен в основном настоящий доклад. Я попытаюсь хотя бы коротко обсудить все добивавшиеся этой цели различные попытки в той мере, в какой они пока развиты. При этом для лучшего обзора я, по мере возможности, объединю их по внутреннему содержанию. Конечно, историческая точка зрения отступит несколько на второй план.

Следуя этому принципу, необходимо начать с рассмотрения теории Джинса.

Джинс ⁷ пытается устранить противоречие между формулами (1) и (2) тем, что измеренную величину (2) он не признает принадлежащей черному или нормальному излучению. Энергия излучения, испускаемого небольшим отверстием в равномерно нагретой полости, не представляет собой, по Джинсу, энергию стационарного излучения, испускаемого вовне в совершенно замкнутую полость, ибо у последней, согласно (1), интенсивность излучения с уменьшением λ должна неограниченно возрастать. Значит, с этой точки зрения, поскольку интеграл от (1) по всем длинам волн бесконечно большой, вообще не существует определенного нормального спектрального распределения конечного количества энергии. Наблюдаемое явление происходит бесконечно во времени; при этом энергия излу-

¹ J. Rayleigh. Philos. Mag., 1900, 49, 539.

² H. A. Lorentz. Proc. Akad. Amster., 1903, 666.

³ J. H. Jeans. Philos. Mag., 1909, fev., 229.

⁴ F. Paschen. Ann. Phys., 1901, 4, 277.

⁵ O. Lummer, E. Pringsheim. Ann. Phys., 1901, 8, 210.

⁶ H. Rubens, F. Kurlbaum. Ann. Phys., 1901, 4, 649.

⁷ J. H. Jeans. Philos. Mag., 1909, Juli, 209.

ния постоянно переходит от длинных волн к более коротким, но настолько медленно, что энергия всегда успевает проникнуть наружу через стенки полости. Вследствие этого возникает определенное стационарное состояние обмена энергией, детали которого различны в разных случаях. В пользу такого представления не говорят никакие факты, многие скорее противоречат ему. Отмечу здесь лишь практическую непрозрачность стенок использованных в опытах полостей даже для лучей самой короткой длины волны и абсолютную независимость измеренного излучения от природы веществ, находящихся в полости, и материала, из которого сделаны ее стенки.

Гипотеза Джинса не нашла поддержки у физиков; во всяком случае почти все исследования по теории излучения основаны на предположении, что черное излучение, каким его придумали Кирхгоф и Больцман и осуществили Вин и Луммер, представляет равновесное состояние в строго термодинамическом смысле. Здесь и дальше мы всюду будем придерживаться этой точки зрения. Особенно сильным доводом в ее пользу является тот факт, что большая часть выдающихся и далеко идущих результатов, полученных на этом пути с помощью общепризнанных законов термодинамики и электродинамики, была однозначно подтверждена экспериментально. Сюда кроме закона Кирхгофа о пропорциональности испускательной и поглощательной способности относятся закон Стефана — Больцмана для общего излучения

$$\int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda = CT^4 \quad (3)$$

и виновский закон смещения

$$u_{\lambda} d\lambda = \frac{1}{\lambda^5} F(\lambda T) d\lambda, \quad (4)$$

который совместим как с (1), так и с (2), тогда как (3) противоречит формуле (1).

Но дальше закона смещения общие принципы термодинамики и электродинамики не ведут. Вид функции $F(\lambda T)$ может быть раскрыт только путем более детального рассмотрения молекулярных процессов, происходящих при испускании и поглощении теплового излучения. По предложению Лоренца, например, можно вычислить испускательную способность произвольного металлического тела по ускорению электронов, а его поглощательную способность — по омическому сопротивлению, а затем найти отношение этих двух функций температуры. Так можно получить испускательную способность черного тела.

Но при применении подобных методов можно с большой степенью уверенности предсказать, что их последовательное проведение с необходимостью в конце концов приведет к закону Рэлея — Джинса до тех пор, пока движения и силы, действующие между молекулами и электронами,

будут рассматриваться и вычисляться с точки зрения классической динамики. Это замечание относится и к данному Дж. Дж. Томсоном ⁸ выводу закона излучения, в котором специально введено предположение, что электроны отталкиваются молекулами тел с силой, обратно пропорциональной кубу расстояния. Оно верно также по отношению к теории запаздывающих потенциалов Ритца ⁹, поскольку эта теория основывается на классической динамике.

Из всего сказанного следует, что избежать закон излучения (1) можно будет лишь путем принципиального глубокого видоизменения классической теории. Легко видеть, что прежде всего необходимо ввести совершенно новое динамическое толкование температуры, ибо, согласно (1), энергия излучения для каждой длины волны пропорциональна температуре, тогда как, согласно (2), если температура является бесконечно малой первого порядка, то энергия излучения будет бесконечно малой бесконечно большого порядка.

Общую связь между энергией и температурой можно понять только с помощью *вероятностного рассмотрения*. Пусть две физические системы, состояние которых определяется очень большим числом независимых переменных, могут обмениваться энергией. Тогда они будут находиться в состоянии взаимного статистического равновесия, когда переход энергии между ними уже не вызывает увеличения вероятности. Если теперь $W_1 = f(E_1)$ — вероятность того, что первая система обладает энергией E_1 , а $W = q(E_2)$ — вероятность того, что энергия второй системы равна E_2 , то вероятность того, что обе системы обладают энергиями E_1 и E_2 соответственно, будет $W_1 \cdot W_2$, а максимум этой величины определится условием

$$d(W_1 \cdot W_2) = 0$$

или

$$\frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0.$$

При этом всегда должно удовлетворяться ограничивающее условие

$$dE_1 + dE_2 = 0.$$

Отсюда получаем общее условие статистического равновесия

$$\frac{1}{W_1} \cdot \frac{dW_1}{dE_1} = \frac{1}{W_2} \cdot \frac{dW_2}{dE_2}.$$

Отождествляя статистическое равновесие с термодинамическим, которое характеризуется равенством температур, получаем общее определение температуры:

$$\frac{1}{T} = k \frac{1}{W} \frac{dW}{dE}, \quad (5)$$

⁸ J. J. Thomson. Philos. Mag., 1910, 20, 238.

⁹ W. Ritz. Phys. Z., 1908, 9, 903.

где универсальная постоянная k зависит от единиц измерения энергии и температуры.

Таким образом, законы теплового излучения сведены к нахождению вероятности W определенного значения E лучистой энергии, и тем самым мы подошли к центральному пункту всей проблемы.

2. Вероятность непрерывно меняющейся величины можно определить, только переходя к *взаимно независимым элементарным областям равной вероятности*. Тогда вероятность того, что физическая система, зависящая от многих переменных, обладает определенным значением энергии E , будет обусловлена числом возможных при данной энергии E распределений (комплексий) независимых переменных систем по всем имеющимся элементарным областям равной вероятности.

В классической динамике для нахождения элементарных областей вероятности используется положение, что вероятности двух состояний, с необходимостью вытекающих друг из друга, равны. Обозначим через q одну из независимых обобщенных координат физической системы, а через p — соответствующий этой координате импульс (момент). Тогда согласно теореме Лиувилля произвольно взятая в некоторый момент времени область $\iint dq dp$ не меняется со временем, если только q и p меняются со временем в согласии с уравнениями Гамильтона. С другой стороны, в определенный момент времени q и p можно приписать заранее независимые одно от другого любые возможные значения. Отсюда следует, что элементарные области равной вероятности бесконечно малы и имеют величину

$$dq dp. \quad (6)$$

Если на основе этой величины вычислять вероятность W объемной плотности энергии u_λ стационарного теплового излучения с длиной волны λ , то, применяя соотношение (5), мы приходим к формуле Рэля — Джинса (1).

Если же мы хотим избежать этого результата и стремимся вместо него получить формулу (2), то не остается ничего другого, как введением особой физической гипотезы изменить выражение (6). Чтобы установить, какой должна быть эта гипотеза, нужно обратиться к более подробному анализу тех случаев, когда классическая формула наиболее явно отказывается служить, именно к условиям низких температур и коротких волн, где выражение (1) дает значение, намного больше, чем (2). Для бесконечно коротких волн λ величина u_λ становится, согласно (1), бесконечно большой четвертого порядка, а согласно (2) — бесконечно малой бесконечного порядка. Причиной этого является то обстоятельство, что с уменьшением длины волны, т. е. с увеличением частоты, число независимых переменных (степеней свободы), соответствующих определенному спектральному интервалу $d\lambda$, неограниченно возрастает.

Новая гипотеза должна, следовательно, быть направлена на то, чтобы ввести некоторые принципиальные ограничения, касающиеся допустимых значений q и p . Этого можно достичь, либо полагая, что эти величины меняются скачкообразно, либо считая, что они частично между собой тесно связаны. Оба предположения ведут к уменьшению числа взаимно независимых элементарных областей равной вероятности, причем это достигается за счет увеличения протяженности каждой области. Гипотеза элементарного кванта действия осуществляет подобный шаг, полагая величину элементарной области уже не бесконечно малой, а конечной

$$\iint dqdp = h. \quad (7)$$

Величина h , «элементарный квант действия», является универсальной постоянной с размерностью энергия $\times$ время.

Если воспользоваться для вычисления вероятности W объемной плотности энергии u_λ вместо бесконечно малой величины (6) конечным значением (7), то тем же путем из соотношений (5) и (4) мы приходим не к формуле (1), а к (2), и этим закон излучения приведен в существенное соответствие с измерениями.

Можно ограничиваться констатацией того факта, что элементарная область вероятности имеет указанную конечную величину, отклоняя все дальнейшие вопросы о физическом значении этой замечательной постоянной.

Такой или подобной, более феноменологической, точки зрения придерживается, если я не ошибаюсь, Лармор¹⁰; и Дебай¹¹ высказался в том же смысле. Конечно, этим учитывается главное содержание квантовой гипотезы. Но я все-таки думаю, что на этом нельзя остановиться, ибо такой подход не способствует дальнейшему развитию теории. Мне кажется весьма важным поиск связи элементарного кванта h с другими физическими константами; этим упрочнится и расширится его значимость.

Поэтому займемся теперь более подробно вопросом о физической природе постоянной h . С самого начала возникает один принципиальный вопрос: имеет ли элементарный квант действия какое-то физическое значение для распространения лучистой энергии в чистом вакууме или он по самой своей природе связан только с явлениями возникновения и уничтожения излучения, т. е. его испусканием и поглощением? В зависимости от ответа на этот предварительный вопрос дальнейшее развитие теории пойдет совершенно различными путями.

Первую точку зрения защищает Эйнштейн¹² в его «гипотезе световых квантов», Штарк¹³ примкнул к ней. Согласно этой гипотезе, энергия светового луча частоты ν в вакууме не может бесконечно делиться в пространстве; она распространяется прямолинейно определенными квантами

¹⁰ J. Larmor. Proc. Roy. Soc., 1909, 83A, 82.

¹¹ P. Debye. Ann. Phys., 1910, 33, 1427.

¹² A. Einstein. Phys. Z., 1909, 10, 185, 817.

¹³ J. Stark. Phys. Z., 1910, 11, 25.

$h\nu$ подобно световым частицам в эманационной теории Ньютона. Существенным доводом в пользу этого воззрения является то обстоятельство, что скорость вторичных катодных лучей, возбужденных рентгеновскими лучами, не зависит от интенсивности рентгеновских лучей, падающих на единицу поверхности. К аналогичному взгляду пришел Дж. Дж. Томсон¹⁴ при изучении фотоэлектрического эффекта; он думал, что ограниченное число испускаемых электронов и независимость их скоростей от интенсивности облучающего света можно объяснить только тем, что энергия распределена вдоль фронта световой волны не равномерно, а отдельными скоплениями.

Совершенно ясно, что подобные воззрения несовместимы с максвелловской или любой из других развитых до сих пор электродинамических теорий света. Согласно этим теориям, даже минимальное возмущение распространяется из центра своего возникновения во все пространство, если даже не с одинаковой интенсивностью по всем направлениям, то во всяком случае всегда концентрическими сферическими поверхностями, радиусы которых увеличиваются со скоростью света. Учитывая полное подтверждение, которое максвелловская электродинамика получила именно для явлений в чистом вакууме при произвольно быстрых колебаниях точнейшими оптическими интерференционными измерениями, а также огромное упрощение теории электрических и магнитных явлений, которое было достигнуто благодаря ее введению, становится весьма сомнительным необходимость потрясения ее основ¹⁵. Поэтому в дальнейшем изложении мы исключим гипотезу световых квантов; мы можем это тем более сделать, что до сих пор она не вышла из стадии примитивного развития.

Итак, мы полагаем, что максвелловские уравнения поля точно выполняются для всех явлений в чистом вакууме, хотя константа h этим уравнениям чужда, и мы с необходимостью приходим к следующим выводам.

Тепловое излучение, заключенное в чистом вакууме, ограниченном покоящимися отражающими стенками, сохраняет навсегда первоначальное спектральное распределение энергии. Особенно следует подчеркнуть, что здесь нет речи о том, чтобы оно перешло постепенно в нормальное, соответствующее черному излучению. Здесь выявляется фундаментальное расхождение между теорией излучения и кинетической теорией газов; в любом полностью замкнутом объеме газа произвольное распределение скоростей молекул со временем переходит в наиболее вероятное, соответствующее максвелловскому распределению. Причина этого различия состоит в том, что молекулы газа соударяются, тогда как лучи свободно проходят друг через друга. Результаты соударений можно найти лишь с помощью вероятностных расчетов, тогда как исследование теплового излучения в вакууме не нуждается в теории вероятности, ибо каждый пучок лучей сохраняет свою энергию неизменной. Она сообщена пучку при

¹⁴ J. J. Thomson. Electricity and Ether. Manchester University Lectures. 1908, p. 16.

¹⁵ Сравни также: H. A. Lorentz. Phys. Z., 1910, 11, 349.

его испускании, и только новое испускание или поглощение может ее изменить.

Если в абсолютном вакууме любое произвольное распределение энергии может длительно сохраняться, то введение даже минимального количества поглощающего и испускающего вещества приводит к постепенному изменению распределения и его переходу со временем в стационарное, соответствующее черному излучению. Поэтому с описываемой точки зрения вычисление вероятности определенного значения энергии принципиально невозможно без учета акта появления этой энергии, и это заставляет нас подробнее рассматривать процессы, происходящие при испускании и поглощении теплового излучения.

Поскольку по Кирхгофу интенсивность черного излучения не зависит от природы излучающего и поглощающего тела, то можно ожидать, что правильные результаты могут быть получены и при рассмотрении излучателя, наделенного идеальными свойствами, если только его поведение не противоречит принципам термодинамики и электродинамики. Простейшим электромагнитным излучателем является линейный электрический осциллятор с определенным собственным периодом. Его энергия задается в виде

$$E = \frac{1}{2} K q^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2, \quad (8)$$

где q — электрический момент, K и L — положительные постоянные. Тогда число колебаний в единицу времени будет

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{L}}. \quad (9)$$

Отсюда можно вычислить, согласно (47), величину той энергии ε , которая соответствует элементарной области вероятности, т. е. величине элемента действия h . Действительно,

$$h = \int_{\varepsilon}^{E+\varepsilon} dq dp,$$

а поскольку

$$p = L \frac{dq}{dt},$$

то

$$E = \frac{1}{2} K q^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{L} p^2,$$

и двойной интервал, приведенный выше, дает на (pq) -плоскости площадь, заключенную между эллипсами $E = \text{const}$ и $E + \varepsilon = \text{const}$. Она равна

$$h = 2\pi \sqrt{\frac{L}{K}} \cdot \varepsilon = \frac{\varepsilon}{\nu}. \quad (10)$$

Осциллятор с определенной собственной частотой ν обладает определенными элементами энергии $\varepsilon = h\nu$ так, будто для вероятности определенной величины энергии имеет значение только число элементов энергии, которые она охватывает.

Остается еще открытым вопрос о физической интерпретации этих элементов энергии. Другими словами: какой динамический закон нужно брать для колебаний осциллятора, чтобы из него вытекал только что найденный закон вероятности.

Очевидно проще всего предположить, что энергия осциллятора должна быть целым кратным элемента энергии $\varepsilon = h\nu$. Тогда для системы многих (N) одинаковых осцилляторов вычисление вероятности W определенной энергии E_N сравнительно просто. Обозначим через P число элементов энергии, содержащихся в суммарной энергии системы E_N ,

$$P = \frac{E_N}{\varepsilon} = \frac{E_N}{h\nu}. \quad (11)$$

Тогда искомая вероятность W равна числу всех возможных при заданной энергии E_N системы осцилляторов различных распределений (комбинаций) осцилляторов по областям энергии, характеризуемым тем, что они содержат целое число элементов $h\nu$ ¹⁶. А это число, в свою очередь, равно числу возможных распределений P элементов энергии по N осцилляторам. Причем речь идет только о числе, а не об индивидуальности элементов энергии, которые приходятся на осциллятор при определенном распределении. Отсюда следует¹⁷

$$W = \frac{(N+P)!}{N!P!} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P} \quad (12)$$

и, согласно (5) и (11),

$$E_N = \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13)$$

Расчет можно произвести и несколькими другими путями, но они не отличаются принципиально от использованного здесь. Так, можно представить каждую комбинацию системы осцилляторов «точкой» в гиббсовском $2N$ -мерном «фазовом пространстве». Тогда вероятность W выражается величиной тех «площадей» в фазовом пространстве, которые удовлетворяют условию $E = E_N$. Расчет еще более упрощается, если представить себе, что «канонический ансамбль» систем осцилляторов со средней энергией E_N распределен в фазовом пространстве. Тогда число систем с энергией E_N можно без заметной ошибки приравнять числу всех систем кано-

¹⁶ Этот расчет совершенно однозначен и уже не содержит ту неопределенность, о которой вновь недавно с полным правом завел речь Л. Натансон (Phys. Z., 1911, 12, 659).

¹⁷ M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 237.

нического ансамбля; за «модуль» канонического распределения можно весьма общо брать произведение kT .

Этим путем получаем для энергии рассматриваемой системы осцилляторов

$$E_N = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\sigma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\sigma}.$$

Здесь $d\sigma = dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_N dp_N$ и интегрирование распространяется на все бесконечное $2N$ -мерное фазовое пространство, причем E рассматривается как функция переменных $q_1 p_1 q_2 p_2 \dots q_N p_N$.

Если вводить вновь допущение, что E является целым кратным от $\varepsilon = h\nu$, то интеграл распадается на суммы и окончательно получаем¹⁸

$$E_N = N \frac{0 + \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\varepsilon e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + 3\varepsilon e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \dots}$$

в полном соответствии с (13).

Третий путь вычисления вероятности W отходит от описанного первым как раз в другую сторону, чем гиббсовский. Если при каноническом распределении учитываются не только все возможные при заданной энергии E_N комбинации, но вообще все произвольные комбинации для E от $E = 0$ до $E = \infty$, то, по Больцману, искомая вероятность равна числу лишь тех возможных при энергии E_N комбинаций, которые соответствуют наивероятнейшему распределению энергии E_N по N осцилляторам. Этот подход ведет к тому же выражению для вероятности, что и полученное выше, потому что по сравнению с наивероятнейшим все остальные менее вероятные распределения дают исчезающе малое число комбинаций.

Если обозначить через $N_0, N_1, N_2, \dots$ число осцилляторов системы, которые при каком-либо произвольном распределении, совместимом с общей энергией E_N , обладают энергиями $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$, то, по Больцману, вероятность этого распределения

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots} = \frac{N^N}{N_0^{N_0} N_1^{N_1} N_2^{N_2} \dots}.$$

Взяв значение E_N из (11) и потребовав, чтобы W было максимальным, получаем для наивероятнейшего распределения

$$N_0 = N^2 \frac{1}{N + P}, \quad N_1 = N^2 \frac{P}{(N + P)^2}, \quad N_2 = N^2 \frac{P^2}{(N + P)^3}, \dots \quad (14)$$

¹⁸ A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 180.

Подстановка этих значений в последнее выражение для W вновь ведет к формуле (12)¹⁹.

Четвертую, физически более наглядную, но менее строгую попытку вывода формулы (13) предпринял Нернст²⁰. Он рассмотрел распределение энергии в системе осцилляторов, совершающих круговые колебания и подверженных ударам со стороны молекул идеального газа, с которым система находится в статистическом равновесии. При этом, кроме допущения, что энергия осциллятора обязательно n -кратна элементарному кванту ε , принимается еще, что при стационарном, наиболее вероятном, распределении энергии число осцилляторов, обладающих энергией $n\varepsilon$, совпадает с числом осцилляторов, энергия которых при заданной температуре лежит в пределах $n\varepsilon, (n + 1)\varepsilon$, если для статистического равновесия берется основанное на классической динамике известное распределение Максвелла. Это дает для числа осцилляторов $N_0, N_1, N_2, \dots$, обладающих 0, 1, 2... элементами энергии,

$$N_0 = N \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right), \quad N_1 = N \left(e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} \right),$$

$$N_2 = N \left(e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} - e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} \right), \dots,$$

а для общей энергии

$$E_N = N_0 \cdot 0 + N_1 \cdot \varepsilon + N_2 \cdot 2\varepsilon + \dots,$$

что опять совпадает с (13).

Как согласованно показывают различные способы расчета, выражения (12) и (13) являются следствиями принятого допущения, что энергия осциллятора всегда является целым кратным элемента энергии ε ²¹. Но чтобы перейти от соотношения (13) между энергией осциллятора и температурой к поддающемуся экспериментальной проверке закону излучения, необходимо еще знать связь между средней энергией осциллятора $\bar{E} = E_N/N$ и объемной плотностью энергии u_λ волнового излучения, распространяющегося в свободном пространстве с частотой, равной собственной частоте осциллятора. Здесь максвелловская электродинамика дает²² соотношение

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \bar{E}. \quad (15)$$

¹⁹ H. A. Lorentz. Phys. Z., 1910, 11, 1255.

²⁰ W. Nernst. Z. Elektrochemie, 1911, 17, 265.

²¹ Как Планк, так и выступавшие в дискуссии по его докладу очень осторожно пользовались термином «квант», предпочитая часто менее определенное слово «элемент». Мы не сочли себя вправе модернизировать терминологию, ибо это нарушило бы впечатление об исторической атмосфере, в которой происходил конгресс. (Прим. перев.)

²² M. Planck. Berl. Ber., 1899, 18 Mai, S. 461; Phys. Z., 1900/1901, 2, 533.

Комбинируя (15) с (13), получаем закон черного излучения

$$u_{\lambda}d\lambda = u_{\nu}d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}, \quad (16)$$

полностью согласующийся с достаточно хорошо оправданной пока опытами формулой (2).

Воспользуясь для вычисления обеих констант k и h значением, найденным Луммером и Прингсхеймом,

$$\lambda_{\max} T = 0,294 \cdot 10^{-16} \text{ см} \cdot \text{град},$$

а также числом Курльбаума

$$S_{100} - S_0 = 7,31 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{сек},$$

где S_t — общее количество энергии, испускаемое каждым квадратным сантиметром черного тела при температуре t° в окружающее воздушное пространство в одну секунду, получаем²³

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}, \quad h = 6,548 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}.$$

Применяя уравнение (5) к статистическому равновесию молекул идеального газа, мы убеждаемся, что постоянная k равна так называемой универсальной газовой постоянной, но отнесенной не к грамм-молекуле, а к одной молекуле. Из этого следует новый метод вычисления истинного числа молекул, который по точности в свое время превосходил все другие тогда известные. Поскольку с тех пор прямые методы были значительно усовершенствованы, сегодня мы уже можем рассматривать совпадение результатов новых измерений с приведенным выше значением k , который, конечно, тоже еще можно улучшить как сильный довод в пользу развитой здесь точки зрения.

Несмотря на очевидные достижения, изложенная в настоящем докладе теория теплового излучения черных тел ни в коем случае не может считаться удовлетворительной, хотя бы уже потому, что предпосылки вывода уравнения (13), с одной стороны, и уравнения (15) — с другой, противоречивы в самой основе. При выводе первого уравнения энергия отдельного осциллятора предполагалась кратной $h\nu$, а при выводе второго она принималась меняющейся непрерывно. Нельзя решить вопрос в пользу одной из этих альтернатив без того, чтобы не сделать иллюзорными выводы, следующие из противоположной.

Этим противоречием страдают все модели, предложенные до сих пор для истолкования с точки зрения квантовой теории тех волновых явлений, которые имеют место при испускании и поглощении. А. Гааз²⁴, например, берет в качестве осциллятора равномерно заполненный поло-

²³ M. Planck. Verh. d. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 239.

²⁴ A. E. Haas. Wien. Ber., Math.-Naturwiss. Kl., Abt. IIa, 1910, febr., 119.

жительным электричеством томсоновский сферический атом, в котором точечный электрон совершает колебания вокруг центра. Максимальная энергия колебаний электрона, которая достигается, когда амплитуда равна радиусу сферы, совпадает с квантом энергии $\varepsilon = h\nu$. Для больших амплитуд периодические колебания невозможны, поскольку электрон надолго покидает сферу, а для меньших амплитуд колебания периодические и энергия *меняется непрерывно*. Но этим самым лишается основания уравнение (13) и его вывод отпадает. Это становится особенно наглядным, если представить себе систему гаазовских осцилляторов в стационарном поле излучения столь ограниченной энергии, что средняя энергия одного осциллятора мала по сравнению с элементом энергии ε . Тогда в стационарном состоянии каждый осциллятор колеблется с небольшой амплитудой как электрический диполь, и согласно законам максвелловской электродинамики он беспрестанно испускает энергию, одновременно столько же поглощая; ни один осциллятор не достигает энергии ε , а значит величина радиуса не играет никакой роли, и существование определенного элемента энергии становится иллюзорным. В этом заключении ничего не может менять и учет флуктуаций свободного излучения, ибо последние слишком слабы, чтобы ими объяснить необходимое для правильного закона излучения распределение (14) энергии по осцилляторам. Те же принципиальные соображения остаются справедливыми и для введенного Шидловым ²⁵ видоизменения осциллятора Гааза.

4. По моему мнению, как модель Гааза, так и модель Шидлова, с необходимостью ведут к формуле излучения Рэлея — Джинса (1) уже просто на том основании, что для их осцилляторов предполагается полная справедливость всех законов классической динамики. Как уже подчеркивалось в начале этого доклада, для колебания осциллятора, которое должно привести к закону излучения (2), необходимо ввести особую физическую гипотезу, которая в каком-то характерном месте явно или неявно должна противоречить тем общим допущениям, которые принимаются в классической динамике.

Скорее удовлетворяет этому требованию придуманная Рейнганумом ²⁶ модель осциллятора, в котором электрон первоначально абсолютно неподвижен, а после поглощения полного кванта энергии вдруг начинает двигаться. Здесь хотя бы становится возможным предположение, что энергия осциллятора всегда является целым кратным ε .

Но и для этой гипотезы, как вообще для всех гипотез, исходящих из скачкообразного изменения энергии отдельного осциллятора, характерна неспособность дать удовлетворительный ответ на вопрос о том, откуда берется энергия, воспринимаемая осциллятором, когда, а это должно случаться чаще при низких температурах, его энергия увеличивается вдруг

²⁵ A. Schidlof. Ann. Phys., 1911, 35, 90.

²⁶ M. Reinganum. Phys. Z., 1909, 10, 351.

от 0 до $h\nu$. Ведь распространяющееся в свободном пространстве тепловое излучение соответствующей длины волны обладает при низких температурах слишком ограниченной интенсивностью для того, чтобы принести с собой нужную энергию. По законам максвелловской электродинамики время, которое проходит, пока свободное излучение соответствующей частоты передает находящемуся в стационарном поле излучения осциллятору энергию $\varepsilon = h\nu$, равно

$$t = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{2\sigma\nu},$$

где σ — средний декремент затухания. С уменьшением температуры величина t растет чрезвычайно быстро, так что при достаточно низкой температуре о «мгновенном» поглощении целого кванта не может быть и речи.

Еще острее выступает эта трудность, когда осциллятор подвергается нестационарному облучению, ибо тогда вообще невозможно решить, способен ли осциллятор начать поглощение, так как заранее неизвестно, будет ли длительность облучения достаточной, чтобы доставить полный квант энергии.

Здесь ничего не дает и допущение, что поглощенная энергия берется вовсе не у свободного теплового излучения, а у ударяющих электронов. Действительно, если свободное излучение не поглощается, то оно, поскольку состояние стационарное, и не испускается, и этим отбрасывается основная предпосылка теплового обмена между осцилляторами и свободным излучением.

5. Из этих соображений у меня сложилось мнение, что не остается ничего другого, как отказаться от введенного выше допущения, что энергия осциллятора должна обязательно быть кратной элементу энергии $h\nu$ и что, вопреки этому, нужно *рассматривать поглощение свободного теплового излучения как совершенно непрерывно идущий процесс*. Но и с этой точки зрения сохраняется в силе основная идея квантовой гипотезы, если в качестве возмещения ввести другое допущение, а именно: *испускание теплового излучения осциллятором, колеблющимся периодически с частотой ν , происходит скачкообразно, порциями, кратными элементу энергии $h\nu$* . В этом случае, несмотря на то, что энергия осциллятора может меняться непрерывно, элементарные области равной вероятности могут тем не менее быть представлены конечным квантом действия. Запишем энергию осцилляторов в виде,

$$E = n\varepsilon + \rho, \quad (17)$$

так что осциллятор содержит n целых квантов энергии и еще некоторую остаточную энергию $\rho < \varepsilon$. Тогда только целое число подвержено случаю, а ρ в заданном стационарном поле излучения постоянно и равномерно возрастает со временем. Поэтому вероятность энергии E зависит не от

известным образом меняющейся величины ρ , а только от подверженного случаю целого числа n . Если $n = 0$, т. е. $E < \varepsilon$, то осциллятор вообще не испускает; его энергия за счет поглощения постепенно увеличивается, пока достигается величина первого кванта. За этим рано или поздно следует испускание.

Эта гипотеза «квантованного испускания»²⁷ позволяет также вывести формулу излучения (16), но теперь уже зависимость средней энергии осциллятора от температуры выражается не формулой (13), а уравнением

$$\bar{E} = \frac{E_N}{N} = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (18)$$

Отсюда видно, что при очень низких температурах $\bar{E}$ близко к $h\nu/2$, т. е. почти все осцилляторы обладают лишь остаточной энергией ρ , которую они не могут терять; среднее значение этой энергии²⁸ равно

$$\frac{\varepsilon}{2} = \frac{h\nu}{2}.$$

Тот вывод, что при неограниченном убывании температуры не происходит одновременно и неограниченное уменьшение энергии осциллятора, которая лишь становится меньше ε , по-видимому, открывает возможность удовлетворительного выхода из отмеченной еще ранее трудности, которая толкнула Дж. Дж. Томсона, а также Эйнштейна и Штарка к допущению об атомистической структуре световой волны в чистом вакууме. Если световые или рентгеновские лучи падают на металл и освобождают из него электроны, то согласно гипотезе квантованного испускания они могут не вносить всю нужную для этого энергию, а лишь дополнить до целого кванта ε уже содержащуюся в осцилляторе остаточную энергию ρ . Чем слабее интенсивность падающих лучей, тем меньше число осцилляторов, которые доведут путем поглощения свою энергию до полного кванта, тем меньше будет и число испускаемых электронов. То, что, с другой стороны, скорость освободившихся электронов зависит только от частоты световых волн (жесткости рентгеновских лучей), тоже легко объясняется. Испускание электронов, так же как и теплового излучения, происходит квантами, величина которых зависит только от природы испускающих осцилляторами излучения.

6. Еще одна возможность проверки квантовой теории появляется, если продифференцировать по температуре уравнения (13) или (18), пред-

²⁷ *M. Plank. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1911, 13, 138; Berl. Ber., 1911, 13 Juli.*

²⁸ Вместо уравнения (15) следует брать

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \left(\bar{E} - \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

ставляющие энергию осциллятора как функцию температуры. В обоих случаях мы тогда получаем теплоемкость осцилляторов

$$\frac{dE_N}{dT} = Nk \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Эйнштейн²⁹ вывел отсюда формулу удельной теплоемкости твердых тел, отождествив ее с удельной теплоемкостью системы осцилляторов, свободно колеблющихся по всем трем пространственным направлениям. Эта формула в основных чертах хорошо согласуется с результатами измерений. Отклонения полностью обусловлены тем, что упрощающие предположения, лежащие в основе формулы Эйнштейна, не вполне реализуются в природе. Именно потому, что законы черного излучения совершенно не зависят от свойств осцилляторов, испускающих это излучение, следует ожидать, что весьма подходящие для вывода законов излучения идеальные типы осцилляторов в определенном смысле отличаются от более сложных типов, которые важны при определении удельной теплоемкости каждого конкретного вещества.

7. Впрочем можно сказать, что удовлетворительную во всех отношениях теорию теплового излучения можно будет построить, лишь привлекая нестационарные процессы, но их рассмотрение выходит за пределы настоящего обзора. Поэтому я ограничусь лишь еще несколькими общими замечаниями.

Прежде всего необходимо придерживаться того, что (во всяком случае на мой взгляд) квантовая гипотеза является гипотезой не об энергии, а о действии. Первая составная часть гипотезы — это величина элементарной области вероятности, т. е. квант действия h . Квант энергии или света $h\nu$ выводится из него и имеет значение для периодических процессов, у которых существует определенная частота ν . И нет сомнения в том, что если квантовой гипотезе вообще будет придан более глубокий смысл, квант действия h приобретет фундаментальное значение и для непериодических, и для нестационарных явлений. Для некоторых случаев это уже прямо показано Зоммерфельдом³⁰. Может быть, когда-либо окажется возможным вывести с помощью h законы излучения для всех длин волн путем рассмотрения непериодических процессов излучения, подобно тому как Лоренц вывел их для длинных волн, рассматривая соударения электронов.

Дальше можно предположить, что квант действия h , по-видимому, будет иметь значение не только для заряженных частиц — электронов и ио-

²⁹ A. Einstein. Ann. Phys., 1908, 22, 180.

³⁰ A. Sommerfeld. Münch. Ber., 1911, 7 Januar.

нов, но и для незаряженных атомов и атомных остатков. Вопрос принципиальной важности представляет собой расширение квантовой теории на грубо механические явления. Почему кванты не играют роли в этих явлениях? Потому что ускорения слишком малы или для них квантовая теория вообще недействительна? Другими словами, имеет ли различие между законами обычных механико-электрических явлений и законами оптических колебаний осцилляторов лишь количественный характер или оно фундаментально?

В настоящее время я склонен отдать предпочтение второй альтернативе, т. е. считать, что явления, связанные с квантом действия, и те, что протекают непрерывно по законам классической динамики, принципиально противоположны. Я ищу разграничительную линию в том же месте, где проходит рубеж между физическими и химическими явлениями ³¹. Согласно этому взгляду, целые молекулы, включая одноатомные молекулы и свободные электроны, движутся по законам классической динамики, а атомы и электроны внутри молекул, напротив, следуют квантовой теории. Короче говоря, физические силы, например гравитация, электрическое и магнитное притяжение и отталкивание, когезия, действуют непрерывно, а химические силы — квантами. Это положение в известном смысле параллельно элементарному закону, что в физике массы взаимодействуют в любых весовых соотношениях, тогда как в химии — только в строго определенных.

Наиболее общее значение кванта действия h лучше всего осознается благодаря его связи с принципом наименьшего действия, которому, по видимому, подчиняются все элементарные процессы и который сохранил свое значение даже в теории относительности. По моему мнению, квантовая гипотеза тоже вполне сочетается с этим принципом, но нужно лишь дать ему более общую формулировку, чтобы он охватывал и явления, протекающие не непрерывно.

Если обзреть полученный до сих пор общий результат всех усилий, направленных на поиск теоретического объяснения законов излучения, то его ни в коей мере нельзя признать полностью удовлетворительным. По существу такой итог нельзя назвать неожиданным, ибо все согласны с тем, что решение проблемы возможно лишь путем введения совершенно новой гипотезы, прямо противоречащей основным современным представлениям. Нет никакого сомнения в том, что, продолжая подобные усилия, в конце концов удастся выразить гипотезу, которая будет свободна от внутренних противоречий и в рамках которой многое из сделанного до сих пор прочно утвердится.

³¹ Сейчас я считаю, что границу следует отодвинуть в том смысле, что и взаимодействие молекул относится к явлениям квантовым. (Прим. 1913 г.)

Дискуссия

Эйнштейн. Мне чужд тот способ, которым Планк применяет уравнение Больцмана, вводя вероятность состояния W и не давая этой величине физическое определение. Если так идти дальше, то уравнение Больцмана не имеет никакого физического содержания. То обстоятельство, что W принимается равным числу комбинаций, принадлежащих состоянию, тут ничего не меняет, ибо не объясняется, что означает утверждение о равной вероятности двух каких-либо комбинаций. Даже если удастся так определить комбинацию, что выведенная из больцмановского уравнения энтропия будет соответствовать обычному определению, мне кажется, что использованный Планком метод введения принципа Больцмана не позволит сделать какие-то выводы о справедливости элементарной теории на основе совпадения ее данных с экспериментально установленными термодинамическими свойствами системы.

Лоренц. Не предпочтительнее ли начать с определения вероятности? Можно вообразить, например, что система проходит через все состояния, совместимые с некоторым заданным значением суммарной энергии; тогда время, в течение которого система находится в определенном состоянии, могло бы служить мерой вероятности этого состояния.

Планк. Безусловно, было бы желательно дать годное во всех случаях определение термодинамической вероятности, но при современном уровне наших знаний сделать это фактически невозможно. В частности, я не думаю, что можно дать общее определение термодинамической вероятности через флуктуации энергии в пространстве или времени. В самом деле, это определение было бы неприменимо в случае черного излучения, по крайней мере если признать, как показано в моем докладе, что энтропия излучения должна быть вычислена на основе законов испускания и поглощения, а не исходя из флуктуаций энергии излучения.

Все же трудность не представляется непреодолимой, и положение видится мне следующим образом: несомненно, нужно видоизменить уравнения классической механики, чтобы привести их в соответствие с эмпирически найденными законами излучения. Но в каком направлении следует вводить изменения, или, выражаясь конкретно, как сделать выбор между уравнениями, которые следует оставить в новой теории, и теми, которые подлежат изменению. Этот вопрос остается открытым. Лишь впоследствии, после проверки результатов можно сказать, было ли правильно угадано направление. Следовательно, чтобы сохранить больцмановское соотношение между энтропией и вероятностью, определяя последнюю подходящим образом, например подсчетом числа комбинаций, вопрос о физическом определении вероятности нужно пока оставить открытым.

Таким образом, проблема упирается в следующее: каким способом следует вычислить вероятность, чтобы с помощью соотношения Больцмана получить энтропию излучения, согласующуюся с данными опыта? Если

будет найдено общее решение этого вопроса, то тем самым найдем и правильное вообще физическое определение вероятности.

Хазенёрль. Различие между точками зрения Больцмана и Планка часто усматривают в том, что у Больцмана элементарная (фазовая) область бесконечно мала, а у Планка она конечна. Но ведь и у Больцмана определение вероятности имеет смысл лишь тогда, когда элементарному объему придают сколь угодно малую, но все же конечную величину. Если ввести непрерывную функцию распределения, то математически переход от $\sum f \log f$ к $\int f \log f d\omega$ сводится всего лишь к введению некоторой не имеющей значения постоянной. Но при конечном числе молекул $\int f \log f d\omega$ уже не равен вероятности.

Пуанкаре. Несомненно, элементарный квант действия должен быть представлен через $\iint dp dq$, когда речь идет лишь об одной степени свободы, и через

$$\iint (dq_1 dp_1 + dq_2 dp_2 + \dots + dq_n dp_n),$$

когда имеются n степеней свободы ³². Этим способом добиваются разложения, например в случае одной степени свободы, (q, p) -плоскости на элементы с площадью h ; но подобное разложение можно осуществить различными способами, например квадратами или любыми другими фигурами. Влияет ли способ разложения на результат?

Планк. Применяемая к способному колебаться осциллятору квантовая гипотеза вводится для определения вероятности *заданной энергии* осциллятора. Отсюда следует, что форма элементов, на которые нужно разложить (q, p) -плоскость, вполне определена: элементы должны быть ограничены кривыми постоянной энергии, т. е. концентрическими, подобными и одинаково расположенными эллипсами.

Пуанкаре. Можно себе представить атомы материи и атомы электричества, поскольку имеет место сохранение материи и сохранение заряда. Можно представить себе также и атомы энергии, ибо имеет место сохранение энергии. Но как утверждать, что имеет место сохранение действия?

Лоренц. Способ, которым Планк вводит теперь постоянную h , весьма примечателен. И все же следует отметить, что исторически квант энергии имеет приоритет перед квантом действия. Действительно, Планк начал с того, что ввел для каждого осциллятора определенный квант энергии, а затем предложил считать его пропорциональным ν , чтобы добиться согласования с законом Вина.

³² Объем фазового пространства по Гиббсу можно было бы представить $2n$ -кратным интегралом

$$\int dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_n dp_n,$$

но тогда он уже не имел бы размерности h , т. е. энергии, умноженной на время. Рассматриваемый здесь двойной интеграл обладает тем же свойством, что и фазовый объем, т. е. он остается инвариантным для уравнений Гамильтона. (*Прим. Пуанкаре.*)

Я позволю себе задать еще один вопрос: какова связь между методами Планка и Гиббса? Речь идет о (q, p) -пространстве. Считается ли одинаковой вероятность для различных областей, каждая из которых имеет величину h ³³?

Планк. Существенное различие между методом Гиббса и моим заключается в том, что элементы фазового пространства у Гиббса как угодно малы, тогда как я считаю их определенными и конечными. Отсюда естественно следует, что уравнениям Гамильтона уже нельзя приписывать неограниченную применимость.

В остальном я принимаю, как и Гиббс, что равным элементам фазового пространства соответствуют равные вероятности.

Джинс. Не требует ли теория существования кванта действия и для эфира, как для материи?

Если E_1 и E_2 — энергии материи и эфира, а E — общая энергия, то

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{и} \quad W = W_1 \cdot W_2,$$

где W_1 — функция координат только материи, а W_2 — только эфира. Условием максимума W для определенного значения E , как и в теории Планка, будет

$$\frac{d(\log W_1)}{dE_1} = \frac{d(\log W_2)}{dE_2}.$$

Согласно теории, выражение в левой части равно $1/RT$, так что и для E_2

$$\frac{d(\log W_2)}{dE_2} = \frac{1}{RT}.$$

Это сразу приводит к формуле Рэля для распределения энергии в эфире, во всяком случае если не вводить квант действия для эфира.

Ланжевен. Если считать неправильным применение вероятностных соображений к чистому эфиру, то нельзя принять способ рассуждения, использованный Дебаем в его работе 1910 г., в которой автор пытается избежать трудностей, обусловленных обменом между материей и эфиром, именно проведением вероятностных рассуждений для эфира самого по себе.

Планк. Если «существование кванта действия для эфира» означает, что конечный элемент действия играет роль при распространении электромагнитных возмущений в эфире, то ответ на вопрос о существовании такого кванта будет отрицательным. Но если смысл заключается в том, что этот элемент действия имеет значение для законов испускания и поглощения электромагнитного излучения, то ответ будет положительным.

³³ Нужно заметить, что, говоря о постоянстве вероятности внутри каждой области, величины h выражаются неясно и двусмысленно. В действительности, в соответствии с тем, как Планк использует свою гипотезу, вероятность равна нулю повсюду, за исключением отдельных изолированных точек. В этих изолированных точках она одинакова, причем в каждой элементарной области существует лишь одна подобная точка. (Прим. Пуанкаре.)

Последнее обстоятельство предопределяет существование вероятности для свободного излучения, тогда как в первом случае, когда имеет в виду лишь явления, происходящие в самом эфире, эта вероятность не может быть вычислена.

Ланжевен. В общем доказательстве формулы Рэля — Джинса, приводимом в докладе Лоренца, степени свободы эфира вводятся в статистические рассуждения. Следовало бы допустить, и это характеризует различие между веществом и эфиром, что к эфиру можно применять вероятностные соображения, только если одновременно при этом присутствует вещество. Это выражало бы то обстоятельство, что в чистом эфире спектральный состав излучения сохраняется неизменным.

Лоренц. Всегда можно допустить наличие следов материи.

Эйнштейн. Часто выдвигались возражения против применения статистических методов к излучению; я не вижу, почему такое применение недопустимо (сравни доклад Лоренца).

Вин. По поводу законности применения статистических методов к эфиру я хотел бы заметить, что испускаемый черным телом луч света, даже если он полностью отделился от излучающего тела, имеет вполне определенные температуру и энтропию, причем эта энтропия определяется вероятностными законами.

Планковскому осциллятору недостает одного важного свойства реальных молекул, а именно способности менять длину волны излучения; без этого свойства было бы невозможно равновесие излучения. Наоборот, связанные резонаторы различной частоты могут произвести нужное изменение длины волны излучения. Но подобные резонаторы не учитываются в вычислениях Планка, и сомнительно, получилось бы фундаментальное соотношение между излучением и плотностью энергии, если их ввести.

Пуанкаре. Мне хотелось бы еще раз вернуться к уже ранее поставленному вопросу. Планк разделил (q, p) -плоскость на эллиптические кольца потому, что это ему показалось удобным для расчета энергии. Дало бы другое деление тот же результат?

Планк. Деление плоскости на эллипсы не было произвольным; оно было необходимо для вычисления вероятности *определенного значения энергии* осциллятора. Если бы речь шла о расчете вероятности для случая, когда определенным значением обладала бы другая величина, то естественно и деление было бы иным.

Пуанкаре. А если было бы несколько степеней свободы? Вообразим резонатор, который может колебаться по любым направлениям, а значит имеет три степени свободы, но изотропный, т. е. с одинаковым периодом по всем трем осям. Если разложить движение по трем осям, то x -компонента должна обладать энергией $\alpha h\nu$, y -компонента — $\beta h\nu$ и z -компонента — $\gamma h\nu$, где α, β, γ — целые числа. Теперь возьмем другие оси; тогда в новых направлениях энергии будут $\alpha' h\nu, \beta' h\nu, \gamma' h\nu$, причем α', β', γ' должны быть целыми числами при любом выборе осей, что невозможно.

Планк. Для нескольких степеней свободы квантовая гипотеза еще не сформулирована, но я не думаю, что это невозможно сделать.

Лоренц. Можно в самом деле придумать системы, для которых второй закон термодинамики не был бы справедлив. Рассмотрим, например, систему S , состоящую из материи и электронов, и вторую подобную систему S' , в которой все электроны имеют заряды, в определенное число раз большие, чем соответствующие электроны в S . Тогда принцип Карно, оставаясь справедливым для каждой из этих двух систем в отдельности, перестал бы выполняться, если системы находились бы вместе в таких условиях, когда было бы возможно их взаимодействие³⁴. Необходимость принять элемент энергии пропорциональным частоте (в первоначальной формулировке теории Планка) вновь показывает, что можно придумать системы, не подчиняющиеся второму началу термодинамики. Если бы Планк не положил $E = h\nu$, его теория противоречила бы закону Вина, а значит и принципу Карно.

В новом изложении своей теории Планк получает соотношение $E = h\nu$ совершенно другим способом. Можно ли показать в новой теории, почему согласие со вторым началом достигается только с помощью именно этого соотношения?

Ланжевен. Не заключается ли причина в том, что согласно теореме Лиувилля мы должны рассматривать фазовые области равной протяженности как равновероятные? Высказанный Планком принцип состоит в том, что элементарные области равной вероятности должны быть конечны, но чтобы получить корректное определение вероятности, одновременно сохранив согласие с термодинамикой, необходимо потребовать, чтобы эти области были одинаковыми, протяженности h .

Лоренц. Я не хотел бы придавать слишком большое значение модели, придуманной Гаазом, и ее модификации, предложенной Шидловым, но, как мне думается, эта модель заслуживает более высокой оценки, чем данная ей Планком. Мне кажется, что идеи Гааза не обязательно ведут к формуле Рэлея, поскольку, приняв эти идеи, мы должны допускать действия, не укладывающиеся в рамки механики, а тогда вполне возможно, что уравнения Гамильтона окажутся неприменимыми и, следовательно, теорема о равномерном распределении энергии перестает быть справедливой.

Я сейчас еще вернусь к этому вопросу, но прежде позволю себе напомнить, что некоторые довольно правдоподобные гипотезы вполне естественно приводят к модели Гааза. Известна красивая гипотеза Ленарда о природе фосфоресценции; это явление приписывается колебаниям около положения равновесия электрона, возвращающегося в атом, после того как он был удален из него падающим светом. С другой стороны, модель атома, предложенная Дж. Дж. Томсоном, — наполненная положитель-

³⁴ См.: *H. A. Lorentz. The theory of radiation and the second law of thermodynamics.—Proc. Amst. Akad., 1900/1901, p. 436.*

ным электричеством сфера, в которой движутся электроны, — обладает неоценимыми преимуществами. Это наводит на мысль, что во всех случаях испускание производится электронами, возвращающимися в положительно заряженную сферу после того, как они каким-то образом были удалены из нее. А это означает, что испускание происходит конечными порциями энергии, ибо электрон приходил бы в состояние покоя лишь после излучения всей имеющейся у него в момент возвращения в сферу энергии. Теперь легко понять и механизм обратного процесса — поглощения. Когда луч света попадает на подобную томсоновскую модель, внутренний электрон начинает колебаться. Пока это движение ограничивается пределами сферы, т. е. оно регулярное, настоящего поглощения не происходит; имеет место лишь рассеяние лучей, т. е. совершенно другое явление. Поглощение происходит тогда, когда электрон покидает сферу; тогда он становится жертвой, так сказать, теплового движения, существующего в теле.

Однако при более внимательном рассмотрении легко видеть, что требуется еще одно допущение. Если на тело длительно падает свет, число свободных электронов не может расти бесконечно. Установится равновесное состояние, при котором число электронов, возвращающихся в свои сферы, равняется числу выходящих из них. Но этот возврат должен совершаться без колебаний, ибо в противном случае будет испускаться столько же, сколько поглощается, так что в конце концов настоящего поглощения нет.

Подобное имеет место и при испускании. Здесь электроны, не будучи вовлечены в какие-нибудь правильные колебания, должны покинуть свои сферы под действием теплового движения, а затем возвращаться, колеблясь около положения равновесия. Отсюда видно, что возможны два способа движения электрона как внутри, так и вне сферы — *с колебаниями* и *без колебаний*. Движения внутри сферы без колебаний вряд ли смогут быть объяснены на основе законов механики; они могли бы составить ту часть явлений, к которой уравнения Гамильтона неприменимы.

Впрочем, само собой разумеется, что оставались бы очень серьезные трудности. Почему, например, элемент энергии должен быть пропорционален частоте? Ответ потребовал бы новых, вероятно довольно искусственных, гипотез о структуре атома. Тем не менее надо заметить, что любая гипотеза, согласующаяся со вторым началом термодинамики, неизбежно ведет к условию $\varepsilon = h\nu$. Как я уже говорил в ходе этой дискуссии, это соотношение требуется принципом Карно.

Я хотел бы сделать еще одно замечание по поводу возражения Планка против модели Гааза. Планк усматривает трудность в том, что колебания внутри положительной сферы могли бы иметь сколь угодно малую энергию. Но мне кажется, что пока траектория электронов не пересекает поверхность сферы, не может быть вообще никакого поглощения. Тело будет прозрачным, и в нем колебания вполне могут иметь амплитуды, намного меньшие, чем соответствующие элементу энергии.

Бриллюэн. В следующей модели, где не привлекаются необычные для нас допущения, дискретность энергии получается как следствие дискретного распределения электрических зарядов. Модель состоит из концентрических сферических двойных слоев, причем положительная обкладка расположена внутри. Если заряд каждой обкладки двойного слоя пропорционален кубу радиуса, то период обращения электрона, находящегося на сферической поверхности между обеими обкладками, одинаков для всех двойных слоев. Совокупность всех двойных слоев вместе с единственным электроном, свободно движущимся в пространстве между обкладками любого из двойных слоев, образуют резонатор с одним-единственным периодом. Поле равно нулю внутри самой малой обкладки, в пространстве между каждыми двумя последующими слоями, а также вне самой большой обкладки. Если средние радиусы слоев относятся как $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ и т. д., то потенциальная и кинетическая энергия электрона, находящегося в пространстве между двумя обкладками, возрастает при переходе от одного слоя к следующему на одну и ту же величину. Если, наконец, радиусы пропорциональны корню квадратному из периода, то скачкообразные изменения энергии пропорциональны частоте ($e_n = \pm A \sqrt{n^3/T}$; $R_n = B\sqrt{nT}$). Эта модель интересна лишь потому, что сводит дискретности энергии, которые нам кажутся чуждыми, к дискретностям структуры, нам более привычным, хотя и не более понятным. Модель Гааза или новая дискретная модель могут накапливать лишь конечное количество энергии. Физически невозможно себе представить, чтобы один-единственный резонатор содержал бы в себе часть, хоть и малую, солнечной энергии. Поскольку подлежащее распределению количество энергии огромно, при вычислении вероятности значительная часть конфигураций должна быть исключена из рассмотрения как абсолютно неосуществимая. А это означает, что при определении вероятности необходимо учитывать физически возможную максимальную энергию одного осциллятора. Обсуждение этого нового способа выражения увело бы нас далеко за пределы собственной темы нашего совещания, так что я не буду вдаваться в подробности.

Зоммерфельд. По поводу гипотезы Гааза я хотел бы заметить, что количественная связь между величиной h и размерами молекул вытекает без таких частных предположений из значительно более общей гипотезы квантов действия (ср. п. 4 моего доклада). Но здесь связь ограничивается определенной ультрафиолетовой областью, и поэтому не кажется фундаментальной. Лично я предпочитаю общую гипотезу о величине h специальным атомным моделям.

Лоренц. Зоммерфельд не отрицает наличия связи между постоянной h и размерами атомов. Это можно выразить двояко: постоянная h определяется размерами атомов (Гааз), приписываемые атомам размеры зависят от постоянной h . Я не вижу здесь большой разницы.

Ланжевэн. Модель Гааза содержит ту ошибку, что ведет к зависящему от интенсивности поглощению. При слабых интенсивностях излучения

электроны колеблются с небольшой амплитудой вокруг центра атома, не уходя от него. Это бы означало, что в стационарных состояниях вообще нет поглощения.

Лоренц. Ланжевен совершенно прав; не только коэффициент поглощения, но и показатель преломления зависел бы от интенсивности излучения. Это очень серьезное затруднение, на которое мне следовало указать.

Ланжевен. Аргумент, который теперь Планк приводит против модели Гааза, как раз тот же, который сам он стремился обойти, допуская непрерывность поглощения. Если не обязательно, чтобы резонатор всегда содержал целое число элементов энергии, то приведенное Планком возражение не касается модели Гааза.

Дискретность, которая проявляется в момент, когда электрон покидает атом, становясь свободным и вступая, возможно, в сферу действия другого атома, может оказаться достаточной, чтобы сделать уравнения Гамильтона неприменимыми.

Планк. Не думаю. Сила притяжения электрона равномерно положительно заряженным шаром является непрерывной функцией расстояния от центра (пропорциональной этому расстоянию внутри шара и обратно пропорциональной квадрату расстояния вне шара), а в этом случае уравнения Гамильтона применимы полностью.

Ланжевен. Я согласен, что подобная дискретность еще недостаточна, чтобы вызвать необходимость изменения уравнений Гамильтона.

Нернст. С теоретической точки зрения мне кажется необходимым наряду с резонатором Планка ввести гипотезу о заряженной частице, которая вынуждена оставаться на постоянном расстоянии от фиксированной точки или двигаться по поверхности сферы. В то время как случай резонатора Планка, по-видимому, встречается в твердых одноатомных элементах, мой случай в соответствии с кинетической теорией газов имел бы место, например, в молекуле иодистого водорода при не очень высоких температурах. И здесь законы движения должны быть независимы от электрического заряда частиц.

Хазенёрль. В модели осциллятора Нернста период не является независимым от энергии; если элементы фазового пространства равны, то элементы энергии уже не будут равными, и наоборот. Какую из этих альтернатив выбирает Нернст — равные элементы действия или равные элементы энергии? Выбор первого решения кажется мне наиболее естественным выражением идей Планка.

Нернст. Законы движения для этой модели осциллятора по-моему точно определяются тем, что они не должны противоречить экспериментально установленным законам теплового излучения. Обычная кинетическая теория многоатомных газов тоже, естественно, приводит к закону Рэлея, а следовательно, подлежит видоизменению.

Вин. Трудности первой теории Планка обусловлены большим временем накопления, требуемым, чтобы осциллятор при слабом облучении получил целый элемент энергии. Хотя трудности и велики, нельзя ска-

зять, что развитие этой теории невозможно; может быть, некоторое облегчение принесет введение связанных резонаторов?

Планк. Я не думаю, что трудность с поглощением целых квантов энергии удастся устранить допущением о сосредоточении нескольких осцилляторов в большой конгломерат, считая вместе с тем, что обмен энергией между осцилляторами происходит только через излучение. При низких температурах излучение столь слабое, что для поглощения целого (или почти целого) кванта энергии как конгломератом, так и отдельным осциллятором, потребовалось бы слишком длительное время, и о мгновенном поглощении нельзя было бы говорить. С другой стороны, надо считать по крайней мере весьма вероятным, что даже при самых низких температурах теплообмен осуществляется только излучением. Впрочем, ведь черное излучение совершенно независимо от свойств осцилляторов, находящихся в поле излучения, значит оно одинаково как при отдельных осцилляторах, так и при их конгломератах.

Пуанкаре. Если бы существовали только неподвижные резонаторы (принцип Доплера не проявлялся бы) и эфир, то был бы немислим обмен энергией между лучами различного периода. Распределение энергии в спектре нельзя было бы менять, и оно не стремилось бы к какому-то определенному закону. Следовательно, надо допустить другой механизм обмена между резонаторами различного периода. Если обмен происходит прямо между двумя резонаторами с частотами ν и ν_1 , то передаваемая от одного к другому энергия должна быть одновременно целым кратным $h\nu$ и $h\nu_1$, что в общем случае невозможно. Если же существует посредник (эту роль могут играть, например, атомы обычной материи), то для устранения той же трудности пришлось бы допустить, что энергия этого посредника может меняться произвольным образом.

Планк. Посредниками могли бы быть электроны.

Ланжевен. Основное зерно гипотезы, что энергия резонаторов может меняться лишь скачкообразно, не обязательно должно быть связано с той формой, которую придал ей Планк. Возможно не следует слишком беспокоиться по поводу затруднений, возникающих из этой частной гипотезы.

Пуанкаре. В новой теории Планка, в которой поглощение считается непрерывным и лишь испускание дискретно, а энергия резонатора представлена выражением

$$nh\nu + \rho,$$

Планк представляет вероятность заданного значения энергии равной N_{nr} , а затем показывает, что это число независимо от ρ . Для этой цели он опирается на тот факт, что вследствие поглощения энергия меняется между значениями $nh\nu$ и $(n+1)h\nu$ пропорционально времени. Однако необходимо допустить, что и другие причины вызывают изменение энергии, например обмен энергией между резонаторами различного периода либо непосредственно, либо через посредство электронов или атомов. Нет ни-

каких оснований предполагать, что в этих условиях энергия будет меняться пропорционально времени.

Планк. Пока осциллятор поглощает лишь энергию излучения, прирост его энергии пропорционален времени. Если же он обменивается энергией с электроном или атомом путем столкновения, то мы не можем пока сказать ничего определенного о законах этого обмена. Но я не сомневаюсь в возможности развить теорию так, чтобы удалось показать, что значение энергии системы осцилляторов не меняется, даже если учитывать и эти виды обмена.

Г-жа Кюри. Предполагает ли Планк, что испускание элемента энергии происходит мгновенно? В таком случае представляется невозможным сохранить уравнение Максвелла даже для пустоты.

Лоренц. Испускание может происходить за большое число колебаний.

Г-жа Кюри. Тогда можно попытаться придумать механизм, с помощью которого удавалось бы прервать испускание. Впрочем, по-видимому, подобные механизмы не нашего масштаба и сравнимы с демонами Максвелла. Они могли бы способствовать отклонениям от статистических законов излучения, подобно тому как демоны Максвелла могут осуществить отклонения от следствий принципа Карно.

Пуанкаре. Я хотел бы привести в качестве примера разряд осциллятора Герца, начинающегося мгновенно, но продолжающегося конечное время.

Планк. Когда испускание осциллятора осуществляется квантами, то справедливость уравнений Максвелла сохраняется для окружающего пространства на некотором расстоянии от осциллятора, но они должны быть изменены внутри осциллятора и в непосредственной близости от него (можно, например, предположить, что скорость распространения внутри осциллятора намного меньше, чем в пустоте).

Квантовая гипотеза ничего не утверждает относительно локализации кванта энергии в пространстве; он может простирается на большое число длин волны. Необходимо точно определить лишь момент начала излучения кванта осциллятором.

Эйнштейн. Если осциллятор излучает иначе, чем принял Планк в своей первой теории, то из этого следует отказ от уравнений Максвелла в непосредственной близости от осциллятора, ибо, применяя уравнения Максвелла к квазистационарному полю осциллирующего диполя, неизбежно приходят к испусканию энергии сферическими волнами.

Нернст. Не требует ли новая гипотеза Планка, чтобы атомы двигались и при абсолютном нуле, а значит чтобы давление паров твердых тел не исчезало бы и при этой температуре?

Планк. Давление паров при абсолютном нуле должно равняться нулю, даже если атомы сохраняют еще энергию, потому что испускание энергии может происходить только квантами, а в наличии нет ни одного целого кванта.

Зоммерфельд. Мне кажется, что гипотезу испускания квантами, как и первоначальную гипотезу квантов энергии, нужно рассматривать скорее

как форму изложения, чем как выражение физической реальности. Я думаю, в частности, что нашел противоречие (см. конец моего доклада) между новой гипотезой Планка и экспериментальными данными об испускании рентгеновских лучей.

Каммерлинг-Оннес. Мне кажется, что результат Планка (формулу (18)) можно выразить следующим образом. Если вычислять температуру, при которой средняя кинетическая энергия газовой молекулы равна средней энергии вибратора, то этот вибратор не сможет, так сказать, понизить свою внутреннюю температуру ниже определенного значения. Для частот, подобных частотам колебаний атомов серебра (здесь $h\nu/2 = k\beta\nu/2$, а $\beta\nu = 200^\circ \text{K}$) эта внутренняя температура была бы примерно 100°K . Для удельной теплоемкости, где речь идет только о возрастании энергии, внутренняя температура не играет роли.

Но существуют другие явления, например электропроводность, которые заставляют задуматься о вибраторах, внутренняя температура которых понизилась бы до нуля, причем даже раньше, чем средняя температура сама достигла бы этой величины. С помощью этого предположения удалось предсказать, что сопротивление ртути практически станет равным нулю при температуре несколько ниже 4°K и остается равным нулю при более низких температурах. Это явление было бы трудно объяснить с помощью новой формулы.

Лоренц. Я хотел бы спросить Планка, каким образом он хочет изменить фундаментальные уравнения электронной теории?

Планк. Я не могу пока еще представить определенную теорию. Если нужно все же сказать несколько слов о направлении, в котором возможно, по моему мнению, вести необходимую модификацию для приведения уравнений электродинамики в согласие с квантовой теорией, то я хочу высказать следующую гипотезу: обычные уравнения электромагнитного поля точны вне линейного осциллятора, но для колебаний самого осциллятора между двумя испусканиями справедливо простое уравнение

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + nx = ef_x.$$

Ланжевэн. Надо заметить, что, отказываясь в уравнении движения электрона от члена, выражающего реакцию излучения, теряют преимущество отмеченного Лоренцом замечательного соотношения между затуханием, выраженным этим членом, и экспериментально найденным пределом интерференции. Трудно допустить присутствие этого члена, когда электрон излучает, и отсутствие его, когда электрон поглощает.

Вин. При допущении очень слабого затухания вновь встречается трудность с большим временем накопления. Особо слабое затухание должно рассматриваться как статистически очень редкое явление; обычно же, по Лоренцу, затухание, слабое само по себе, сильно увеличивается вследствие столкновения молекул с электронами. Радиационное затухание исчезает, если осциллятор может испускать лишь элементы энергии.

Зоммерфельд. Определяемое затуханием слагаемое d^3x/dt^3 меньше зависит от состояний внутри электрона, чем, например, инерционное слагаемое d^2x/dt^2 , ибо первое не зависит от величины электрона. Именно поэтому подозревают скорее инерционное слагаемое, нежели обусловленное затуханием.

Вин. Из допущения, что слагаемое, обусловленное испусканием, для колебания одного электрона исчезает, и что оно заменяется испусканием кванта, следует, что и колеблющийся под действием известных внешних сил электрон испускает кванты. Это несовместимо с теорией Максвелла, даже если считать ее справедливой только вне электрона. Следовательно, мы вынуждены были бы отказаться от справедливости уравнений Максвелла внутри атома.

Лоренц. Мне кажется, не следует придавать слишком много значения тому, что постоянная h обладает размерностью действия. Она имеет также и размерность величины e^2/c , где e — электрический заряд в единицах электростатической системы (c — скорость света). Таким образом, в формуле черного излучения можно было бы заменить h этим выражением e^2/c . Если бы уравнение было представлено в таком виде, мы пришли бы к мысли, что универсальный элемент, который мы ищем, должен быть не определенным действием, а определенным электрическим зарядом.

Впрочем, я охотно признаю, что успех теории свидетельствует в пользу постоянной, представляющей некоторое действие.

Планк. В принципе могу лишь присоединиться к такой точке зрения. Я пришел к тому, чтобы рассматривать величину h в качестве универсальной постоянной, вследствие роли, которую она играет в выражении для вероятности. Мне кажется вполне возможным, что более точное знание элементарных законов может привести к выражению h через e и c или, наоборот, e через h и c .

Лоренц. Можно ли провести четкую разделительную черту между физическими и химическими силами? А может быть, наоборот, между обеими областями существует непрерывный переход?

Нернст. Можно, по-видимому, сказать, что химические силы — величины другого порядка, чем обычные силы сцепления. Теплота сгорания водорода, например, намного больше, чем теплота парообразования воды, к тому же есть основания утверждать, что силы, удерживающие атом в молекуле, еще много больше тех, что соответствуют теплоте сгорания водорода.

Каммерлинг-Оннес. Мне все же кажется, что переход от сил химических к физическим непрерывен. Вспомним в связи с этим, что ван-дер-ваальсовская сила сцепления может быть представлена как результат действия сил, возникающих при встрече двух молекул в жидкости; отметим еще, что для случая раствора аммиака в воде применима теория смешения Ван-дер-Ваальса (хотя и с большим a_{12} , который, возможно, следует разложить на две части). Подобно этому, порядки величин скрытой теплоты парообразования и теплоты образования у воды одинаковы.

СОВРЕМЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ КВАНТОВОЙ ГИПОТЕЗЫ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ*

I. Объяснение темы и ее рамки

Когда я решился, в дополнение к представленным здесь в Геттингене докладам в области кинетической теории материи, представить и свою работу, в которой я делаю предметом обсуждения современное значение квантовой гипотезы для кинетической теории газов, то я хотел бы уже посредством формулировки моей темы ясно выразить, что я далек от того, чтобы развивать законченную теорию рассматриваемых процессов, примерно такую же совершенную и отработанную, какой после длительного развития постепенно стала кинетическая теория газов. Ибо в этом отношении до настоящего времени квантовая гипотеза еще никак не в состоянии конкурировать с классической теорией. Что ей, вопреки названной теории, дает право на существование, так это только то обстоятельство, что она обещает объяснить во всех деталях некоторые недавно установленные факты, прямо противоречащие выводам классической теории, тогда как до сих пор не было никакой сколько-нибудь перспективной попытки достичь того же самого без введения квант.

Квантовая гипотеза возникла в области теплового излучения. Но она в состоянии, согласно непротиворечивым и всегда четко выраженным результатам работ различных исследователей, вскрыть более глубокий смысл также и для законов материальных процессов¹, не исключая химических. То, что уже в элементарной молекулярной кинетике нельзя ограничиться одной классической теорией, будет показано на одном простом примере. По самым новым, выполненным в лаборатории Нернста измерениям, теплоемкость всех до сего времени изученных конденсированных тел (твердых или жидких) неограниченно убывает при понижении температуры T , а именно в достаточной близости от абсолютного нуля убывает в гораздо более быстром темпе, чем сама температура. Как можно было бы объяснить этот результат на основе классической теории? Согласно известному ее закону, в состоянии термодинамического равновесия полная энергия тела распределяется поровну между всеми имеющимися степенями свободы, т. е. между всеми независимыми друг от друга переменными, входящими квадратично в выражение для энергии, а именно так, чтобы на каждую степень свободы приходилась энергия, равная $\frac{1}{2}kT$ (здесь k —

* *M. Planck. Phys. Z., 1913, 14, 258. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ Теперь бы мы сказали: «процессов, происходящих с веществом». (*Прим. перев.*)

универсальная газовая постоянная, отнесенная к одной реальной молекуле, а не к одному грамм-молю).

В соответствии с этим теплоемкость тела при постоянном объеме была бы просто равна числу его степеней свободы, умноженному на $k/2$. Значит, убыль теплоемкости при уменьшении температуры можно было бы объяснить только посредством уменьшения числа степеней свободы, например, если при охлаждении атомы частично соединяются в жесткие комплексы, которые могли бы двигаться только целиком, так что при абсолютном нуле температуры все тело образует один-единственный жесткий атомный комплекс. Далее, легко можно было бы увидеть, что путем введения подходящего закона для этого комплексообразования любую измеренную зависимость теплоемкости от температуры можно сопоставить с вычисленной; очевидно, необходимо только положить число степеней свободы равным частному от деления полной тепловой [внутренней] энергии E на приходящуюся на каждую ступень свободы энергию $1/2 kT$, где E может рассматриваться как получаемая эмпирически функция температуры.

Некоторое время я трудился над тем, чтобы на основе химического действия масс найти возможно более простой закон для такого комплексообразования, который находился бы в согласии с измерениями, однако без заметного успеха. Но даже и помимо этой трудности имеются другие важные соображения, прямо свидетельствующие против комплексообразования. Например, то обстоятельство, что твердое тело также и при абсолютном нуле температуры обладает конечной сжимаемостью, чего не должно было бы быть, если бы все степени свободы в нем «вымерзли». Или тот факт, что металл при абсолютном нуле температуры обладает очень хорошей электропроводностью, что все же во всяком случае указывает на наличие степеней свободы, которые, согласно классической теории, с необходимостью должны были бы давать свой вклад в удельную теплоемкость.

Из описанной трудности, глубоко укоренившейся в самой сущности классической теории, представляется возможным только один-единственный выход, конечно, очень радикального свойства. А именно, если *материя* не сливается в жесткие комплексы, то это должно иметь место для *энергии*, и тем самым мы приходим к «квантовой гипотезе». Прежде всего попытаемся сформулировать ее содержание возможно самым общим и самым четким образом. Полностью удовлетворительной была бы, пожалуй, только чисто динамическая формулировка, высказывающая определенный элементарный закон, которому подчиняются все взаимодействия между атомами, электронами, электродинамическими волнами. Это то направление, по которому продвигаются различные работы А. Зоммерфельда. До тех пор, пока удастся дать определенную формулировку такого динамического закона, мне представляется более надежным ограничиться статистической редакцией квантовой гипотезы. Эта последняя будет наиболее подходящим дополнением обоих начал термодинамики, особенно

второго начала, так как проблема температуры все же самым тесным образом связана с квантовой гипотезой.

Статистическая формулировка квантовой гипотезы, включающая в себя кроме законов теплового излучения также и установленную Нернстом тепловую теорему во всей ее всеобщности, может быть дана в следующем виде: каждому определенному состоянию физической системы соответствует определенное целое число W , такое, что энтропия состояния определяется в виде

$$S = k \ln W (>0). \quad (1)$$

Можно, в связи с больцмановским определением энтропии, число W называть термодинамической вероятностью состояния в отличие от математической вероятности, представляемой правильной дробью.

Для одной-единственной материальной точки, для твердого тела, вообще для всякого в абсолютном, «микроскопическом» смысле определенного состояния некоторой физической системы $W = 1$ и второе начало теряет свое значение. Чтобы было $W > 1$, система должна определяться в «макроскопическом» смысле, т. е. посредством некоторых средних величин.

Вопрос о том, каким способом находится величина W в каждом отдельном случае, составляет главную проблему квантовой гипотезы в ее применении к термодинамике. До сих пор ее удавалось решить только для частных случаев. Если когда-либо будет найдено общее решение, то в высшей степени вероятно, что появятся еще и другие формулировки, возможно более целесообразные, чем приведенная здесь. Но мне до сих пор не известна ни одна другая формулировка квантовой гипотезы, которая по всеобщности и достоверности могла бы сравняться с вышеприведенной.

Основы для вычисления термодинамической вероятности W некоторого в макроскопическом смысле заданного физического состояния системы, состоящей из N одинаковых молекул, соответственно осцилляторов, были даны еще Больцманом в его теории газов. Характерная появляющаяся при этом трудность заключается в том, что всегда дело сводится к тому, чтобы из известных заданных непрерывно изменяющихся величин (положения, импульсы) вывести определенное целое число, т. е. прерывно изменяющуюся величину. Больцман преодолел эту трудность следующим образом. Он представил себе фазовое пространство, охватывающее все многообразие всех возможных состояний одной молекулы и потому имеющее столько же координат, сколько у каждой молекулы имеется независимых переменных; такое пространство он представил себе разделенным на определенные конечные элементарные области с одинаковым [фазовым] объемом. Эти области велики, если их рассматривать в микроскопическом плане, и малы — в макроскопическом. Вероятность W данного состояния положена равной числу всех таких распределений N молекул по имеющимся элементарным областям, посредством которых данное состояние может быть реализовано. Но тогда как Больцман в классической теории

полагал разделение фазового пространства на элементарные области равной вероятности математическим приемом, ибо величина элементарной области не имеет никакого физического значения и в выражении (1) для энтропии проявляется лишь посредством несущественной аддитивной постоянной, в квантовой теории величина элементарной области является вполне определенной, а именно, как легко видеть, она равна некоторой степени кванта действия в *эрг·сек.* Ибо только благодаря этому становится возможным, чтобы W принимала вполне определенное значение. Пусть даже подобное утверждение с физической точки зрения заведомо еще покажется странным — единственное средство, позволяющее прийти к окончательному мнению о его значении и достоверности, заключается в том, чтобы проверить вытекающие из него следствия как, с одной стороны, в области теории, так и, с другой — в области эксперимента.

Собираясь внести свой вклад в такого рода исследование, я ограничусь одним очень простым случаем, а именно рассмотрением *идеального одноатомного газа*. Не потому, что квантовая теория будто бы не нашла уже себе применение также и для неидеального и многоатомного газа — я назову здесь только работы Бьерума, Сакуры, Тетроде, Эйнштейна. Но вопросы, возникающие при этом расширенном применении, так новы, так разнообразны и так трудны, а также взгляды по отдельным вопросам у приверженцев квантовой гипотезы часто еще расходятся друг от друга так рискованно далеко, что в настоящее время вообще едва ли представляется возможным говорить здесь о квантовой гипотезе во вполне определенном однозначном смысле. Самые, на мой взгляд, важные из этих вопросов я затрону в конце моего доклада. Теперь же я хотел бы остановиться только на упомянутом, в принципе простейшем, случае, потому что здесь все можно увидеть сравнительно наиболее ясно; и я думаю, что это следует сделать тем более потому, что в последующих докладах этой недели еще представится достаточно возможностей заняться рассмотрением отдельных деталей теоретического и экспериментального характера. Прежде всего мне хотелось бы сопоставить то, что квантовая гипотеза может сообщить относительно термодинамического поведения идеального одноатомного газа, с соответствующими результатами классической теории. Последняя для энтропии идеального газа, состоящего из N одинаковых атомов, дает такое выражение:

$$S = kN \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const} \right\}. \quad (2)$$

Здесь p — давление, $\frac{5}{2}k$ — атомарная теплоемкость при постоянном давлении; значение постоянной остается неопределенным.

По сравнению с этим квантовая гипотеза, следуя описанным выше путем, приводит к такому выражению для энтропии:

$$S = kN \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left[(2\pi m)^{3/2} \frac{k^{5/2} N}{G} \right] \right\}. \quad (3)$$

Здесь e — основание натуральных логарифмов, m — масса атома, G — величина элементарной области вероятности [фазового пространства]. Так как состояние одного атома газа обусловлено шестью переменными, а именно тремя координатами x, y, z и тремя импульсами ξ, η, ζ , то фазовое пространство атома характеризуется шестью координатами и элементарная область вероятности выражается шестикратным интегралом

$$G = \int dx dy dz d\xi d\eta d\zeta. \quad (4)$$

Чтобы эта величина обладала определенным значением, как того требует квантовая гипотеза, пределы интеграла должны быть, конечно, вполне определенными, и для теории является задачей фундаментальной важности лучше разобраться в физическом смысле этих пределов. Быть может, нижеследующие замечания могли бы что-то дать в этом отношении.

Прежде всего, само собой разумеется, что абсолютные координаты x, y, z одного отдельно взятого атома вообще не имеют никакого физического значения, и что поэтому задание абсолютных пределов для x, y, z было бы физически бессмысленным. Другими словами, элементарная область G относится не к одному отдельно взятому атому, а по меньшей мере к совокупности двух атомов. Итак, представим себе, что один из обоих атомов покоится в начальной точке координат, а другой движется в фазовом пространстве, обладая переменными координатами x, y, z и ξ, η, ζ . Тогда, пожалуй, легко себе представить ограниченную фазовую область, расположенную вокруг начала координат, которой можно придать определенный физический смысл и которая обладает определенной величиной G . Границей этой области была бы «гиперповерхность», например, вида

$$f(r, q, \theta) = 0, \quad (5)$$

где r — расстояние от движущегося атома до покоящегося, q — его скорость, θ — угол между направлениями r и q :

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad m^2 q^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

$$\cos \theta = \frac{x\xi + y\eta + z\zeta}{mqr}.$$

Гиперповерхность можно было бы охарактеризовать таким ее свойством: она является границей между двумя совершенно различными типами движений, которые может совершать, согласно законам квантовой динамики, движущийся атом под воздействием атома, предполагаемого неподвижным. Тогда можно было бы область G представлять себе как обобщенную «сферу действия» покоящегося в начале координат атома.

В пользу приведенного здесь толкования, по-видимому, говорит еще одно особое обстоятельство. Чтобы можно было вычислить G с помощью интегрирования (4), надо представить себе, что в начале координат расположен некоторый атом. Но эта операция выполнима N разными спо-

собами, в зависимости от того, который из N имеющихся атомов привлекается для такого расчета. Вследствие этого получается

$$G = Ng, \quad (6)$$

где g больше не зависит от общего числа атомов N .

К точно такому же заключению ведет рассмотрение выражения для энтропии (3), так как величина, заключенная в скобки, может зависеть только от внутреннего состояния газа, но не от числа молекул.

Здесь обнаруживается характерное противоречие по сравнению с поведением осцилляторов, которые используются в теории теплового излучения. Последние не оказывают никакого непосредственного воздействия друг на друга, вследствие чего их состояние не зависит от их взаимного расположения, их относительные координаты не имеют никакого влияния на величину элементарной области и поэтому величина элементарной области не пропорциональна их числу.

Как известно, энтропия определяет все термодинамическое поведение вещества, поскольку речь идет только о состоянии равновесия. А так как выражения для энтропии (2) и (3) отличаются только значением аддитивной постоянной, то отсюда следует, что различие между квантовой гипотезой и классической теорией повсюду исчезает там, где речь идет только об изменении температуры и изменении давления газа, но становится существенным в тех случаях, когда газ изменяет свое агрегатное или химическое состояние, и что при этом аддитивная постоянная (3), соответствующая химической постоянной Нернста, приобретает существенное значение. Прежде чем мы перейдем к обсуждению последней, желательно было бы выяснить еще один вопрос, представляющий на первый взгляд для квантовой гипотезы известную трудность, — что станет с энтропией идеального газа, если температура T будет неограниченно спадать?

Могло бы показаться, что, согласно (3), при $T = 0$ $S = -\infty$, что оказалось бы в прямом противоречии с уравнением (1), согласно которому S есть величина существенно положительная.

Решение этого кажущегося противоречия основано на том, что если формула (3) вообще справедлива, то при неограниченно убывающей температуре T давление p не может оставаться постоянным, а должно также убывать, даже еще сильнее, чем T . Даже если при убывающей температуре поддерживать постоянный объем, всегда будет достигнута точка, в которой формула (3) для энтропии, а тем самым и законы идеального газа, станут непригодными.

Если определить, как это до сих пор обычно делалось, состояние идеального газа как термодинамически стабильное состояние, для которого энтропия представляется выражением (2) или (3), то разумеется, что в идеальном газе давление p должно быть меньше, чем давление насыщающих паров при той же температуре. Итак, вычислим прежде всего последнее [давление].

Для равновесия газообразной и конденсированной фаз второе начало дает соотношение

$$S_g - S_c = \frac{Q}{T}, \quad (7)$$

если S_g и S_c — энтропии обеих фаз, Q — теплота испарения. Чтобы газ также и в состоянии насыщения вел себя как идеальный, температуру надо взять достаточно низкой. Поэтому все последующие рассмотрения ограничиваются таким случаем.

Затем вместо S_g подставим выражение (3), тогда как S_c по сравнению с предыдущей есть исчезающе малая величина, ибо она пропорциональна T^3 . С другой стороны, если теплоту испарения разложить в ряд по возрастающим степеням температуры, то для низких температур

$$Q = N \left\{ r_0 + \left(\frac{dr}{dT} \right)_0 T \right\}, \quad (8)$$

где r_0 — теплота испарения одного атома при нуле температуры. Для $(dr/dT)_0$ можно подставить разницу атомарных теплоемкостей при постоянном давлении в газообразном и конденсированном состояниях; следовательно,

$$\left(\frac{dr}{dT} \right)_0 = \frac{5}{2} k, \quad (9)$$

так как атомарная теплоемкость в конденсированном состоянии убывает как третья степень абсолютной температуры.

Сочетание уравнений (3), (6), (7), (8), (9) дает для давления насыщающего пара p_s (идеального газа) при низких температурах

$$\ln p_s = -\frac{r_0}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \left\{ (2\pi m)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{eg} \right\}. \quad (10)$$

С помощью этого уравнения можно ответить на поставленный выше вопрос об энтропии идеального газа при абсолютном нуле температуры. Так как при этом $p < p_s$, то из (3) следует

$$S > N \left(\frac{r_0}{T} + \frac{5}{2} k \right)$$

и для $T = 0$ $S = +\infty$.

Значит, формулируя тепловую теорему Нернста, надо обратить внимание на то, что энтропия химически однородного тела при температуре абсолютного нуля исчезает только тогда, когда оно находится в конденсированном состоянии, но не тогда, когда оно находится в состоянии идеального газа. Для (термодинамически неустойчивого) промежуточного состояния энтропия может принимать любое значение между 0 и ∞ , и в соответствии с этим атомарная теплоемкость при постоянном давлении может иметь любое значение от 0 до $5/2 k$.

Уравнение (10), указывающее на тесную связь между химической постоянной Нернста и элементарной областью вероятности g , дает очень прямой способ для измерения этой величины, столь существенной для описания термодинамического и химического поведения газа. Непосредственно из (4) и (6) можно найти, что g имеет разность $[\text{эрг} \cdot \text{сек}]^{-3}$.

О. Сакур и Г. Тетроде на основании имеющихся к настоящему времени измерений, выполненных с аргоном и ртутью, пришли к заключению, что $g = h^3$, если h обозначает выведенную из [закона] теплового излучения универсальную постоянную — квант действия, приблизительно равную $6,4 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$. В том случае, если этому выводу суждено подтвердиться, или если даже g только окажется не зависящим от природы газа и отличающимся от h^3 только некоторым постоянным численным множителем, то тем самым был бы получен результат такого фундаментального значения для всей термодинамики и для учения о сродстве, что я хотел бы здесь обратиться с особым призывом ко всем тем, кто это может сделать, выполнить такого рода измерения или им содействовать, чтобы этот принципиальный вопрос был решен как можно скорее и как можно основательнее. Его решение, каким бы оно ни было, в первую очередь будет иметь то значение, что укажет направление и цель дальнейшему развитию квантовой гипотезы в области кинетической теории материи.

II. Закон эмиссии при испарении

В наших предыдущих рассуждениях постоянная g (соответственно h), входящая в формулу (10) для давления [насыщающего] пара, играет только статистическую роль, а именно она является элементарной областью вероятности. Чтобы раскрыть ее динамическое значение, необходимо ближе рассмотреть физические процессы, действующие при испарении, и для этого нам может послужить рассуждение, в некоторой степени подобное тому, посредством которого распределение энергии в нормальном спектре лучистой теплоты связывалось с излучательной способностью черного тела. Рассмотрим состояние равновесия насыщенного одноатомного пара, находящегося в соприкосновении со своим конденсатом. Если взять температуру достаточно низкой, то мы могли бы обращаться с паром как с идеальным газом, и тогда нам были бы известны для любой температуры его плотность и распределение скоростей атомов. Тогда, вследствие термодинамического равновесия, число атомов газа, приходящих из объема газа и попадающих на внешнюю поверхность конденсированного тела, в точности равно числу атомов, за то же время выходящих из конденсированного тела и влетающих в объем, занимаемый газом, причем это равенство имеет место не только [для газа] в целом, но для каждого отдельного направления и для каждой отдельно взятой скорости, ибо в противном случае стационарное максвелловское распределение по скоростям не могло бы длительно сохраняться в объеме газа. Теперь, поскольку мы знаем распределение по скоростям в объеме газа, мы в состоянии сде-

лать отсюда заключение о том законе, по которому атомы испускаются конденсированным телом, конечно же, при одном предположении, формулировку которого мы отложим до завершения нашего вычисления.

Итак, представим себе прежде всего внутри объема газа макроскопический элемент объема dV . Число имеющих в нем атомов со скоростями между q и $q + dq$, согласно закону распределения скоростей Максвелла, равно

$$\frac{dV}{V} \alpha q^2 e^{-\beta q^2} dq. \quad (11)$$

Здесь постоянные α и β определены двумя условиями, первое из которых заключается в том, что общее число всех атомов в объеме V равно N , а второе — что среднее значение кинетической энергии равно

$$\frac{1}{2} m q^2 = \frac{3}{2} kT.$$

Отсюда для приведенного выше числа [атомов] (11) получается

$$\frac{dV}{V} N \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} q^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{m q^2}{kT}} dq. \quad (12)$$

Из этих имеющих в элементе объема dV атомов внутри элементарного конуса определенного направления и с углом раствора $d\Omega$ летит количество атомов, получающееся умножением (12) на $d\Omega/4\pi$. Отсюда для числа атомов, пролетающих в рассматриваемом интервале скоростей за время dt через некоторый элемент поверхности $d\sigma$, если элементарный конус $d\Omega$ образует угол θ с нормалью к σ , получается

$$\frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} q^3 e^{-\frac{m q^2}{2kT}} dq \cos \theta d\sigma d\Omega dt. \quad (13)$$

Теперь учтем, что согласно законам [идеального] газа

$$V = \frac{NkT}{p},$$

а давление насыщенного пара, если температуру принять достаточно низкой, дается формулой (10). Тогда из (13) получается

$$\frac{m^3 q^3}{g} e^{-\frac{m q^2}{2kT} - \frac{r_0}{kT} - 1} dq \cos \theta d\sigma d\Omega dt, \quad (14)$$

т. е. выражение, в которое кроме независимых переменных в качестве единственного переменного параметра входит температура, как и должно быть в состоянии насыщения.

Теперь мы предположим, что между газом и конденсатом может располагаться поверхность σ , обладающая тем двойным свойством, что, во-первых, на одной, верхней стороне поверхности газ ведет себя как пол-

ностью идеальный и что, во-вторых, все атомы, попадающие со стороны газа на поверхность, захватываются конденсированным телом, так что, следовательно, ни один атом не отражается обратно непосредственно поверхностью. Чем более низкой принимается температура, тем лучше выполняется названное предположение.

Тогда выражение (14) одновременно представляет собой закон эмиссии при испарении, т. е. оно дает абсолютное число атомов, испускаемых с элемента поверхности конденсированного тела $d\sigma$ в соседнее пространство в течение промежутка времени dt и с интервалом скоростей от q до $q + dq$ в направлении элементарного конуса $d\Omega$, образующего с нормалью к поверхности $d\sigma$ угол θ . Этот закон справедлив только для низких температур, но для сколь угодно малых и больших значений скорости q . Его вид примечателен своей простотой, так как температура входит только в показатель экспоненты и постоянный множитель так же обладает очень простым видом. Теплота испарения r_0 в показателе экспоненты обозначает работу, которую надо совершить для удаления одного атома из конденсированной фазы. При этих обстоятельствах мысль о том, чтобы попытаться дать прямое динамическое обоснование выведенному закону испарения (14) на основе представлений квантовой гипотезы, не кажется бесперспективной.

III. К кинетической теории конденсированного одноатомного тела

Прежде чем мы займемся осуществлением описанного здесь плана, я хотел бы заранее особо подчеркнуть, что речь может идти здесь только о предварительных набросках, так как для более точной разработки пока еще недостает необходимых физических основ. Но все же представляло бы принципиальный интерес, если бы нам удалось поближе взглянуть на дорогу, открывающую, по-видимому, перспективу к достижению нашей цели.

Если мы прежде всего зададимся вопросом, благодаря каким физическим процессам на поверхности конденсированного тела имеет место эмиссия атомов, описываемая законом (14), то ответ может быть только один: благодаря тому, что внутри твердого тела, непрерывно и повсюду, скорости отдельных атомов на некоторое время достигают высоких значений. Если такой атом достаточно близок к поверхности, то может случиться, что его скорость позволит ему покинуть тело на длительное время. Но энергия, соответствующая этой скорости, возникает только за счет тепловой энергии тела. О тепловой энергии конденсированного тела при низких температурах, благодаря исследованиям П. Дебая, так же как М. Борна и Т. Кармана, мы имеем вполне определенное хорошо обоснованное представление. Если мы обозначим через $f(v)dv$ число независимых друг от друга собственных колебаний тела, заключенных между часто-

тами ν и $\nu + d\nu$, то тепловая энергия тела, подсчитанная в духе квантовой гипотезы, будет

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \text{const} \right) f(\nu) d\nu. \quad (15)$$

Так как вследствие конечности числа атомов полное число собственных колебаний также конечно, то разумеется, что функция $f(\nu)$ для всех значений $\nu > \nu_{\max}$ равна нулю.

Для достаточно низких температур, о которых только здесь и идет речь, можно положить

$$f(\nu) d\nu = 12\pi \frac{V}{c_m^3} \nu^2 d\nu, \quad (16)$$

где V — объем тела, c_m — среднее значение скорости распространения упругих волн.

Аддитивная постоянная в (15), которая явно не зависит от температуры, хотя, возможно, зависит от частоты ν , не оказывает никакого влияния на теплоемкость тела, по крайней мере до тех пор, пока собственные колебания остаются постоянными. Поэтому обычно на нее до сих пор не обращали внимания и полагали ее равной нулю. Но коль скоро, как это имеет место здесь, речь идет о более близком рассмотрении природы колебательных процессов, то надо принять решение о значении этой постоянной, и это тот момент, в котором, даже среди приверженцев квантовой гипотезы, взгляды еще широко расходятся друг от друга. Общепризнанным следует считать лишь то, что величину, стоящую в скобках в выражении (15), надо понимать как среднее во времени значение энергии колебания с частотой ν , или же, что приводит к тому же, как усредненное по объему значение энергии каждого из $f(\nu)d\nu$ колебаний, заключенных в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Но каково действительное значение энергии колебания определенной частоты ν в определенный момент времени — на этот счет существуют самые разные мнения. Согласно некоторым из них, энергия каждого колебания в определенный момент времени всегда равна целому кратному от $h\nu$; следовательно, энергия могла бы изменяться всегда только лишь скачкообразно. Другие принимают, что хотя энергия колебания могла бы изменяться только непрерывно как при возрастании ее, так и при убывании, но что она постоянно должна оставаться выше определенного минимального значения ($h\nu$ либо $h\nu/2$). Сам я пришел к тому выводу, что энергия одного определенного периодического колебания может принимать любое произвольное значение от 0 до ∞ , но что она только при возрастании меняется непрерывно, при убывании же вплоть до нуля, напротив, делает скачки и именно всегда равные целому кратному величины $h\nu$. Это представление, которое я положил в основу также и вывода закона излучения и которое

привело к тому, чтобы постоянной в (15) дать значение $h\nu/2$, я позволю себе широко использовать и в дальнейшем. Согласно ему, число тех из $f(\nu)d\nu$ колебаний, энергия которых в определенный момент времени лежит в пределах между целыми кратными $(n-1)h\nu$ и $nh\nu$ от элемента энергии $h\nu$, равно

$$f(\nu)d\nu \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{nh\nu}{kT}}. \quad (17)$$

Скачок, который претерпевает это выражение, когда целое число n увеличивается на единицу, происходит потому, что, с одной стороны, энергия колебания непрерывно и равномерно растет, но, с другой стороны, при переходе через критическое значение $nh\nu$ может спадать до нуля тогда именно, когда имеет место эмиссия.

Теперь мы хотим в основу дальнейших рассуждений положить гипотезу о том, что каждый раз в случае эмиссии выбрасывается один из колеблющихся атомов и что при этом вся имеющаяся к моменту эмиссии энергия колебания превращается в кинетическую энергию улетающего атома. Следовательно,

$$\frac{1}{2} m q^2 = nh\nu. \quad (18)$$

Если желательно еще ближе рассмотреть детали этого механизма колебания и механизма эмиссии, то прежде всего возникает вопрос о локализации энергии колебания. Здесь, возможно, будут полезны следующие рассуждения.

При теоретическом выводе функции $f(\nu)$, дающей распределение собственных колебаний тела по различным участкам спектра, всегда принимается, что в каждом колебании ν участвуют все атомы тела. Это самое общее и поэтому самое достоверное предположение является непригодным для более глубокого, входящего в детали физического рассмотрения, так как сколько-нибудь удаленные друг от друга атомы никак друг с другом непосредственно не взаимодействуют. Поэтому также отдельное колебание [частоты] ν теплового спектра вообще не имеет никакого физического значения, в точности так же как отдельное парциальное колебание того ряда Фурье, который представляет колебания теплового луча на протяжении достаточно длинного промежутка времени, тоже не имеет никакого физического значения. Физически реальным является только совокупность колебаний $f(\nu)d\nu$, лежащих в узком интервале частот $d\nu$; по этой совокупности распределяется энергия колебаний, представленная в (15) в соответствии с квантовой гипотезой. Значит, вместо того, чтобы каждое в отдельности из $f(\nu)d\nu$ колебаний связывать со всеми атомами тела, можно так же хорошо со статистической точки зрения и еще с большим правом с физической точки зрения представить себе весь объем тела V разделенным на $f(\nu)d\nu$ объемных частей и рассматривать все эти объемные части колеблющимися с той же самой частотой ν , но не ко-

герентно друг по отношению к другу. Тем самым вся энергия колебания распределяется по $f(\nu)d\nu$ независимым колебаниям тела точно так же, как по $f(\nu)d\nu$ независимо друг от друга колеблющимся линейным осцилляторам частоты ν . Это последнее представление находится значительно ближе к истинному положению дел.

Рассмотренных предложений еще ни в коей мере недостаточно, чтобы вывести определенный закон эмиссии атомов с поверхности тела, который был бы приблизительно сравним с (14). Недостаточно уже потому, что, кроме частоты происходящих внутри тела процессов эмиссии, при этом играют во всяком случае существенную роль также и условия, при которых выброшенные атомы снова захватываются внутрь тела. Все-таки весьма возможно попытаться посредством прикидочного расчета установить такое выражение, которое по меньшей мере могло бы соответствовать нашему требованию быть пропорциональным (14).

Для определенного интервала частот (от ν до $\nu + d\nu$) и определенного n число эмиттируемых в единицу времени атомов будет пропорционально числу тех колебаний, энергия которых за время 1 сек достигает значения $n h \nu$, следовательно, пропорциональна выражению (17), деленному на время τ , которое проходит, пока энергия колебаний благодаря абсорбции лучистой теплоты вырастет на $h \nu$.

Значит, τ пропорционально $h \nu$ и обратно пропорционально интенсивности излучения с частотой ν :

$$\mathcal{R}_\nu = \frac{h \nu^3}{c^2} : \left(e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1 \right);$$

итак,

$$\tau \text{ пропорционально } \frac{1}{\nu^2} \left(e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1 \right). \quad (19)$$

Отсюда для частоты [актов] эмиссии при определенных ν , $d\nu$ и определенном n получается путем деления (17) на (19) и подстановки (16), если еще для V ввести значение

$$\lambda_m^3 = \frac{c_m^3}{\nu^3},$$

выражение, пропорциональное

$$\nu d\nu e^{-\frac{n h \nu}{k T}}. \quad (20)$$

Если задаться вопросом о числе атомов, вылетающих со скоростями, лежащими в пределах от q до $q + dq$, то прежде всего надо в (20) вместо частоты ν подставить полученное из (18) ее значение, выраженное через

q , и в соответствии с этим для $d\nu$ значение

$$d\nu = \frac{mqdq}{nh}.$$

Это даст для эмиссии атомов при определенном n

$$\frac{1}{2} \frac{mq^2}{nh} \cdot \frac{mqdq}{nh} e^{-\frac{mq^2}{2kT}},$$

и если просуммировать по всем n от 1 до ∞ , то для всей эмиссии атомов со скоростями между q и $q + dq$ в единицу времени получим

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \dots \right) \frac{m^2 q^3}{h^2} e^{-\frac{mq^2}{2kT}} dq. \quad (21)$$

Отметим, что это выражение по характеру его зависимости от q и от T точно соответствует закону эмиссии (14), тогда как коэффициент пропорциональности все же выявляет некоторое подобие с коэффициентом в (14), особенно если отождествить g с h^3 . Поэтому предположение о том, что при количественном выполнении [расчетов] согласно указанному ходу рассуждений можно было бы достигнуть полного вывода закона эмиссии и тем самым заменить статистическое обоснование динамическим, — такое предположение кажется оправданным.

Конечно, для полного обеспечения дедукции такого рода надо решить еще многие проблемы и прежде всего уже упомянутую выше: *может ли энергия одного периодического колебания принимать произвольные значения, или уже с самого начала она ограничена некоторым условием?* В зависимости от того, каков будет ответ на этот вопрос, более точные исследования тепловой энергии тела пойдут по совершенно различным направлениям.

По всей вероятности, еще пройдет много времени, пока квантовая гипотеза окажется в состоянии состязаться с классической теорией в отношении завершенности формулировки своих законов. Но при современном положении дел нельзя не обращать на нее внимания, если мы не хотим игнорировать всю полноту [экспериментальных] фактов. Отсюда следует, что надо искать пути для ее успешного дальнейшего развития и находить их.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛИРОВКА КВАНТОВОЙ ГИПОТЕЗЫ *

§ 1. Введение

В моей первой формулировке ¹ квантовой гипотезы я принимал, что энергия осциллятора, поглощающего и испускающего тепловое излучение частоты ν , является всегда целой кратной от величины $h\nu$. Но это предположение натолкнулось на непреодолимые трудности, ибо нельзя понять, каким образом осциллятор с высокой частотой может внезапно отобрать целый квант энергии $h\nu$ от окружающего его поля излучения малой интенсивности излучения. Поэтому в 1911 г. я попытался ввести изменение гипотезы, заключающееся в том, что я предполагал только эмиссию теплового излучения прерывистой, тогда как абсорбцию теплового излучения — непрерывной. При этом я смог показать, что при некоторых дальнейших соответственным образом выбранных допущениях получается стационарное распределение энергии между осцилляторами, ведущее к формуле излучения, подтвержденной достаточно хорошо экспериментом.

Все же допущение квантованной эмиссии теплового излучения при дальнейшем развитии тоже ведет к серьезным трудностям, из которых я здесь приведу только те, которые проявляются при равномерном вращении электрического диполя с постоянным моментом. В случае, в котором окружающее электромагнитное поле имеет вполне стационарный, а не только периодический характер, едва ли возможно понять, как может происходить эмиссия квантами.

Поэтому я задался вопросом, нельзя ли сделать еще один, следующий шаг и предположить непрерывной не только абсорбцию, но и эмиссию лучистой теплоты. Такое представление исходило бы из того, что квантовое взаимодействие происходит вовсе не между осцилляторами и волновым излучением, но исключительно между осцилляторами и свободными частицами (молекулами, ионами, электронами), которые обмениваются энергией с осцилляторами при столкновениях с ними. Тогда для всех взаимодействий между осцилляторами и свободным излучением будут справедливы законы классической электродинамики и, в частности, формула, связывающая среднюю энергию колебания $\bar{U}$ линейного осциллятора и объемную плотность энергии соответствующего излучения:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{U}. \quad (1)$$

* *M. Planck. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1914, S. 918—923. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *M. Planck. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1900, 2, 237.*

Так как поставленный вопрос, по-видимому, допускает положительный ответ, то мне хотелось бы сообщить Академии наиболее существенные из до сих пор полученных результатов. Здесь будет рассмотрен исключительно обмен энергией между большим числом N одинаковых покоящихся линейных осцилляторов с определенной частотой ν и большим числом N' свободно движущихся частиц. Взаимодействия между осцилляторами и свободным волновым излучением остаются здесь неучтенными.

§ 2. Физические предположения

Обмен энергией между свободными частицами и осцилляторами обусловлен исключительно соударениями; для них имеет место следующий закон. Если вблизи осциллятора пролетает частица со скоростью q , то соударение произойдет тогда и только тогда, когда произведение скорости q на минимальное расстояние r от средней точки осциллятора до прямой траектории приближающейся точечной частицы мало по сравнению с некоторой постоянной:

$$q \cdot r < f \quad (2)$$

(f — величина, зависящая от природы осциллятора, но не зависящая от его колебательной энергии и от скорости q). Это же можно выразить еще и так: момент количества движения частицы относительно осциллятора (или «секториальная скорость» частицы) должен быть меньше некоторой величины. Может быть замечательно то, что размерность mf совпадает с размерностью кванта действия (m — масса частицы).

Если это условие выполнено и последует соударение, то обмен энергией между частицей и осциллятором всегда должен происходить таким образом, что осциллятор всю свою мгновенную колебательную энергию отдает частице, тогда как одновременно частица из всей своей кинетической энергии отдает осциллятору только часть, равную наибольшему кратному кванта энергии $h\nu$. Значит, если, например, кинетическая энергия частицы меньше, чем $h\nu$, то она не отдает осциллятору никакой энергии². Этими положениями полностью определяются изменения, происходящие со временем с заданным состоянием.

§ 3. Изменения состояния

Прежде всего можно непосредственно принять, что осцилляторы возможную дробную часть энергии $h\nu$, которой они, может быть, обладали первоначально, при первом же соударении отдают частицами и после этого всегда обладают только целыми кратными от $h\nu$, потому что они всегда только такие [количества] получают. В дальнейшем мы будем счи-

² Эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение благодаря важным результатам, полученным в новейших исследованиях: *J. Franck, G. Hertz. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1914, 16, 512.*

тать, что это условие выполняется. Затем мы могли бы для каждого произвольного состояния разбить N осцилляторов на различные группы, в зависимости от той кратности величине $h\nu$, которой обладает их мгновенная колебательная энергия:

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_n + \dots, \quad (3)$$

где N_n — число таких осцилляторов, которые обладают энергией $n h \nu$.

Точно так же разобьем N' частиц по различным группам:

$$N' = N'_0 + N'_1 + N'_2 + \dots + N'_n + \dots, \quad (4)$$

где N'_n — число таких частиц, кинетическая энергия которых лежит в пределах от $n h \nu$ до $(n + 1) h \nu$.

Тогда о числе и виде всех возможных соударений можно получить представление из следующей наглядной таблицы:

	N_0	N_1	N_2	.	.	N_n	.	.	
N'_0	A_{00}	A_{01}	A_{02}	.	.	A_{0n}	.	.	(N_0)
N'_1	A_{10}	A_{11}	A_{12}	.	.	A_{1n}	.	.	(N_1)
N'_2	A_{20}	A_{21}	A_{22}	.	.	A_{2n}	.	.	(N_2)
.	.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	.	
$N'_{n'}$	$A_{n'0}$	$A_{n'1}$	$A_{n'2}$	.	.	$A_{n'n}$	.	.	$(N_{n'})$
.	.	.	.	.	.	.	.	.	
	(N'_0)	(N'_1)	(N'_2)			(N'_n)			

В самой верхней строчке указаны различные группы осцилляторов, в первой колонке (слева) — различные группы частиц, а величины A обозначают числа соответствующих соударений за малый промежуток времени τ .

Для вычисления A воспользуемся следующим рассуждением, известным в кинетической теории газов. Представим себе те частицы, скорости которых лежат между q и $q + dq$, а направления движения которых находятся внутри элементарного конуса $d\Omega$. Обозначим их число посредством

$$N'_q \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (5)$$

и примем, что N'_q не зависит от направления движения.

Если теперь мы представим себе каждый осциллятор расположенным в центре круга, перпендикулярного направлению скорости q и имеющего радиус

$$r = f/q, \quad (6)$$

то, согласно (2), каждая из рассматриваемых частиц, которая в течение времени τ попадает на этот круг, испытывает соударение с осциллятором, остальные — не испытывают. То же самое число соударений получится, если мы будем считать, что частицы покоятся, осцилляторы же, наоборот, движутся вместе со своими кругами с общей скоростью q в противоположном направлении. Значит, это число равно числу частиц, которые мы представим покоящимися, расположенных в объеме, пройденном в течение времени τ движущимися кругами. Величина этого объема равна сумме объемов совершенно одинаковых цилиндров с поперечным сечением πr^2 и длиной [образующей] $q\tau$, т. е. равна

$$N \cdot \pi r^2 \cdot q\tau,$$

и число рассматриваемых частиц, расположенных в этом объеме, с учетом значения r из (6) равно

$$\frac{N\pi f^2\tau}{q} \cdot \frac{N'_q dq}{V} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (7)$$

где V — объем всей системы.

Отсюда для числа соударений $A_{n'n}$, происходящих за время τ между N_n осцилляторами и N'_n частицами, получается, после подстановки N_n вместо N и интегрирования по Ω от 0 до 4π и затем по q от $q_{n'}$ до $q_{n'+1}$, в соответствии с кинетической энергией $n'h\nu$ и $(n' + 1)h\nu$, следующее выражение:

$$A_{n'n} = \frac{\pi f^2\tau N_n}{V} \int_{q_{n'}}^{q_{n'+1}} \frac{N'_q}{q} dq. \quad (8)$$

Что же касается результатов соударения, то последние также видны на вышеприведенной таблице, где величины, стоящие в скобках в последней колонке (справа), обозначают те группы осцилляторов, в которые вновь вошли испытывавшие соударение осцилляторы после него, тогда как стоящие в скобках величины в самой нижней строке обозначают те группы частиц, в которые вновь вошли ударяющие частицы после удара. Так, при рассматриваемых $A_{n'n}$ соударениях принимающие в них участие резонаторы войдут заново в группу $N_{n'}$, а принимающие в них участие частицы — в группу N'_n .

Тем самым для происходящего в течение времени τ изменения числа N_n тех осцилляторов, которые обладают колебательной энергией $n'h\nu$, получается

$$\Delta N_n = (A_{n0} + A_{n1} + A_{n2} + \dots) - (A_{0n} + A_{1n} + A_{2n} + \dots), \quad (9)$$

а для происходящего за время τ изменения числа N'_n тех частиц, колебательная энергия которых лежит между $n'h\nu$ и $(n' + 1)h\nu$, получается

$$\Delta N'_{n'} = (A_{0n'} + A_{1n'} + A_{2n'} + \dots) - (A_{n'0} + A_{n'1} + A_{n'2} + \dots). \quad (10)$$

§ 4. Стационарное распределение энергии

Зададимся теперь вопросом об условиях стационарного состояния. Для свободных частиц как результат их взаимных соударений имеет место максвелловское распределение скоростей. Значит, согласно (5),

$$N_q dq = N' \alpha e^{-\beta q^2} q^2 dq, \quad (11)$$

где постоянные α и β определяются теми условиями, что

$$\int_0^\infty N_q dq = N', \quad (12)$$

и что средняя кинетическая энергия одной частицы

$$\frac{1}{2} m \overline{q^2} = \frac{3}{2} kT. \quad (13)$$

Это дает

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}, \quad \beta = \frac{m}{2kT}. \quad (14)$$

Затем из (8) и (11), выполняя интегрирование, получим

$$A_{n'n} = \frac{\pi f^2 \tau N_n}{V} \int_{n'h\nu}^{(n'+1)h\nu} N' \alpha e^{-\beta q^2} = \frac{\pi f^2 \tau N_n}{V} \cdot \frac{\alpha N'}{2\beta} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{n'h\nu}{kT}}. \quad (15)$$

Следовательно, учитывая (3) и (14), получим

$$A_{n'0} + A_{n'1} + A_{n'2} + \dots = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{f^2 \tau N N'}{V} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{n'h\nu}{kT}} \quad (16)$$

и

$$A_{0n} + A_{1n} + A_{2n} + \dots = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{f^2 \tau N_n N'}{V}. \quad (17)$$

Чтобы состояние было стационарным, выражения (9) и (10) должны обращаться в нуль. Поэтому для стационарного состояния, согласно (16) и (17),

$$N_n = N (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{n'h\nu}{kT}}, \quad (18)$$

и, следовательно, средняя энергия осциллятора

$$\bar{U} = \frac{(0 \cdot N_0 + 1 \cdot N_1 + 2 \cdot N_2 + \dots) h\nu}{N} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (19)$$

откуда, в связи с (1), следует известный закон распределения энергии.

Если имеется несколько видов осцилляторов с различными частотами, то в наших рассуждениях ничего существенного не изменится, ибо свободные частицы по отношению ко всем видам осцилляторов играют ту же самую роль.

Применение развитых здесь соображений к процессам, протекающим в поле излучения, так же как и к распределению молекул твердого или жидкого тела по энергиям, я собираюсь представить при другой возможности. В последнем случае напрашивается предположение, что также и в конденсированных телах свободно летающие, движущиеся в соответствии с максвелловским законом распределения скоростей частицы (те самые, которые от случая к случаю вылетают через поверхность в качестве молекул пара) обеспечивают обмен энергией между колебаниями различных периодов. Их число может быть столь малым, что оно не влияет заметно на удельную теплоемкость.

О КВАНТОВЫХ ДЕЙСТВИЯХ В ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ *

Играет ли квантовая гипотеза какую-либо роль также и в чистой электродинамике, при взаимодействии волнового излучения электромагнитного поля с находящимся в этом поле электрическим полюсом или диполем или ее значение сводится к законам соударения частиц вещества? Этот вопрос еще в прошлом году мог считаться открытым. Сегодня на него дан ответ, по-видимому, окончательный и именно в смысле первой из указанных альтернатив, что одновременно служит новым аргументом в пользу безусловной необходимости квантовой теории. Дело в том, что А. Д. Фоккер ¹ предпринял вычисление стационарного состояния системы жестких вращающихся диполей в заданном поле излучения: это вычисление, проведенное в строгом соответствии с принципами классической электродинамики, совершенно однозначно привело к результату, находящемуся в прямом противоречии с опытом. Единственное возражение, которое, по моему мнению, может быть выдвинуто против такой аргументации, состоит в том, что в природе не бывает жестких электрических диполей. Однако эта последняя увертка представляется малоубедительной как раз с точки зрения классической динамики.

В упомянутой работе Фоккер рассмотрел, наряду с ротаторами, также систему линейных осцилляторов, совершающих простые периодические колебания. В его изложении вопрос о возможности сохранения, без каких-либо принципиальных трудностей, классической электродинамики для случая такого рода осцилляторных колебаний оставлен, по-видимому, открытым. То, что и в этом случае дело обстоит совсем не так и что даже при простых колебаниях одного покоящегося линейного осциллятора классическая теория приводит к кричащему противоречию с опытом, будет показано в первой части данной работы. Во второй части будет предпринята попытка так видоизменить теорию электродинамических взаимодействий между полем излучения и находящимися в этом поле осциллирующими или жесткими диполями, чтобы получающееся из этой теории стационарное состояние диполей соответствовало всем условиям, которые могут быть выведены из имеющихся у нас опытных данных.

* *M. Planck*. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1915, 512—519. Перевод И. Д. Рожанского.

¹ *A. D. Fokker*. Ann. Phys., 43, 1914, 810.

I

Установленный А. Д. Фоккером закон является обобщением закона, ранее сформулированного Эйнштейном. Для стационарного состояния большого числа N частиц, имеющих одну степень свободы и совершающих беспорядочные колебания, закон Фоккера имеет следующий вид:

$$W(q) \bar{r} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \bar{r}^2) = W(q) \Delta q, \quad (1)$$

где q — параметр состояния частицы, который может возрастать вместе с энергией частицы от 0 до ∞ ; $NW(q) dq$ — число частиц, параметр состояния которых заключен между q и $q + dq$; r — изменение параметра q для некоторой определенной частицы, вызванное беспорядочными внешними воздействиями в течение времени τ , которое принимается настолько малым, чтобы r можно было считать малым по сравнению с q и, с другой стороны, настолько большим, чтобы за это время внешнее воздействие могло многократно изменить свой знак; Δq — уменьшение q , обусловленное затуханием, за время τ . Наконец, черточки над r и r^2 означают средние значения этих величин, причем усреднение проводится по всем N при некоторых определенных значениях q и τ .

Уравнение (1) получается из предположения, что число частиц, параметр состояния которых под влиянием внешних беспорядочных воздействий пересекает за время τ границу, определяемую некоторым заданным значением q , причем это значение считается положительным, когда пересечение происходит в направлении возрастания q ,

$$NW(q) \bar{r} - \frac{N}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \bar{r}^2), \quad (2)$$

приравнивается числу частиц, которые за то же время τ пересекают, в силу затухания, ту же границу q в направлении уменьшения q ,

$$NW(q) \Delta q. \quad (3)$$

В качестве колеблющихся частиц мы теперь примем систему из N однотипных, независимых друг от друга линейных осцилляторов, совершающих простые периодические колебания в поле стационарного теплового излучения. Ради простоты мы будем считать движущимся лишь один из двух противоположно заряженных полюсов.

Параметром состояния q одного осциллятора у нас будет, как и у Фоккера, энергия этого осциллятора

$$q = u = \frac{1}{2} m \dot{\zeta}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \zeta^2, \quad (4)$$

где m — масса движущегося потока, ζ — его отклонение от положения равновесия, являющегося функцией времени τ , а $\omega = 2\pi\nu$ — собственная частота колебаний осциллятора.

Тогда, согласно вычислениям Фоккера, величины, подставляемые в уравнение (1), будут иметь следующие значения:

$$\bar{r} = \frac{8\pi^2\varepsilon^2}{3c\mu} \mathfrak{R}_\nu \tau, \quad (5)$$

$$r^2 = \frac{16\pi^2\varepsilon^2}{3c\mu} \mathfrak{R} u \tau, \quad (6)$$

$$\Delta q = \frac{8\pi^2\varepsilon^2}{3c^3\mu} v^2 u \tau, \quad (7)$$

где c — скорость распространения света в вакууме, ε — заряд полюса в электростатической системе единиц, $\mathfrak{R}_\nu d\nu$ — интенсивность излучения некоторого произвольно направленного прямолинейно поляризованного луча.

Подстановка этих значений в (1) даст нам при $q = u$

$$\frac{dW_{(u)}}{du} = - \frac{v^2 W_{(u)}}{c^2 \mathfrak{R}},$$

интегрирование приведет нас, с учетом

$$\int_0^\infty W_{(u)} du = 1, \quad (8)$$

к следующему выражению для стационарного распределения энергии по осцилляторам:

$$W_{(u)} du = \frac{v^2}{c^2 \mathfrak{R}} e^{-\frac{v^2 u}{c^2 \mathfrak{R}}} du. \quad (9)$$

Теперь, согласно больцмановскому определению энтропии для системы осцилляторов,

$$S = - Nk \int_0^\infty W \ln W du + \text{const.}$$

Итак, с учетом (9) и (8), мы получаем:

$$S = - Nk \left(\ln \frac{v^2}{c^2 \mathfrak{R}} - \frac{v^2}{c^2 \mathfrak{R}} \bar{u} \right) + \text{const},$$

где средняя энергия осцилляторов

$$\bar{u} = \int_0^\infty W u du = \frac{c^2 \mathfrak{R}}{v^2}.$$

Теперь находим среднее значение энтропии

$$\bar{s} = \frac{S}{N} = k \ln \mathfrak{R} + \text{const}$$

и

$$\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{u}} = \frac{1}{T} = \frac{v^2}{c^2} \frac{k}{\mathfrak{R}}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что удельной интенсивности излучения $\mathfrak{R}$ мы должны приписать температуру, определяемую выражением (10), и тогда для энергии излучения, приходящейся на интервал колебаний $(v, v + dv)$, мы получим выражение

$$\mathfrak{R}_v dv = k \frac{v^2}{c^2} T dv, \quad (11)$$

представляющее собой закон излучения Рэлея, который, как известно, справедлив лишь для предельного случая больших значений.

Тот факт, что классическая динамика с необходимостью приводит к рэлеевскому закону излучения, вновь и вновь подтверждается всеми новейшими исследованиями. Это позволяет с полной уверенностью утверждать, что все нынешние и будущие усилия, направленные на отыскание истинного закона нормального распределения энергии на базе одной лишь классической динамики, заранее обречены на неудачу.

В связи с этим перед теоретическим исследованием встает столь же трудная, сколь и фундаментальная задача — отыскать такое звено в цепи изложенных здесь заключений, представляющейся мне, с точки зрения классической динамики, абсолютно безупречной, которое может быть подвергнуто модификации без нарушения надежно установленных основ этой теории. Попытка такого рода будет предпринята ниже.

II

Если мы подумаем о том, что условие (1) стационарного состояния и есть как раз тот пункт, из которого с необходимостью вытекает распределение энергии по осцилляторам, соответствующее закону излучения Рэлея, то нам станет ясно, что искомая поправка должна быть внесена либо в выражение r для изменения состояния осциллятора, обусловленного внешним тепловым излучением, либо в выражение Δq для затухания, вызываемого эмиссией, либо же, наконец, если по-другому ничего не получается, как в первое, так и во второе выражение. При этом представляется желательным сохранить значение r , хотя бы на том основании, что это значение выводится из некоторого весьма общего положения электродинамики, а именно из того, что механическая сила, с которой электрическое поле действует на не слишком быстродвигающуюся и обладающую электрическим зарядом частицу, равна произведению величины заряда на силу внешнего электрического поля. Наоборот, в пользу изменения выражения для закона испускания говорят вполне определенные соображения, к которым, прежде всего, относится то, что по порядку величины эмиссионный член для достаточно малого промежутка времени может стать исчезающе малым по сравнению с абсорбционным членом и что поэтому изменение

закона испускания вызывает значительно меньшее нарушение существа теории, чем изменение закона поглощения.

Таким образом, в порядке пробы, мы примем решение о сохранении выражения для $\bar{r}$ и, тем самым, также уравнений (5) и (6). Что же касается испускания, то вместо классической теории мы введем теперь гипотезу о том, что испускание энергии происходит не непрерывно, а лишь тогда, когда параметр состояния q осциллятора, рассматриваемый в качестве координаты, обозначается точкой на границе двух соседних «элементарных ячеек»², например точкой q_n , находящейся на границе n -й и $(n + 1)$ -й элементарных ячеек. Для всех точек q , находящихся внутри элементарной ячейки, не должна иметь место вообще никакая эмиссия. Тогда условие стационарного состояния потребует, чтобы для каждой точки, находящейся внутри элементарной ячейки, выполнялось, согласно уравнению (2), следующее соотношение:

$$NW_n(q)\bar{r} - \frac{N}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W_n(q)\bar{r}^2) = 0, \quad (12)$$

где $W_n(q)$ относится к n -й элементарной ячейке.

Из этого уравнения, если отвлечься от того обстоятельства, что постоянные интегрирования пока еще остаются неопределенными, мы находим $W_n(q)$ как функцию q , т. е. распределение осцилляторов в одной элементарной ячейке, а отсюда также общее число находящихся в ячейке осцилляторов. Так, например, для $(n + 1)$ -й элементарной ячейки, лежащей в пределах между q_n и q_{n+1} , мы получим

$$N \int_{q_n}^{q_{n+1}} W_{n+1}(q) dq = NW_{n+1}. \quad (13)$$

Все же уравнение (12) еще не содержит достаточного условия стационарности состояния N осцилляторов. Ибо если бы речь шла только о поглощении, сумма параметров состояния q всех осцилляторов была бы неизменно возрастающей. То, что это не происходит и на самом деле сумма всех q остается постоянной, определяется действием испускания. Однако последнее обнаруживается, согласно принятой нами гипотезе, лишь на границах элементарных ячеек, поэтому его влияние выражается лишь через граничные условия, определяющие переход от одной элементарной ячейки к соседней, и притом таким образом, что они задают функции распределения $W_n(q)$ некоторый определенный скачок на границе, благодаря чему одновременно определяются также и постоянные, появляющиеся при интегрировании (12).

Прежде всего зафиксируем положение всех N осцилляторов в некоторый момент времени и сложим все их параметры состояния q . Тогда вели-

² *M. Planck. Zur Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl., 1910. S. 126.*

чина изменения, претерпеваемого этой суммой за время τ , будет представлена, поскольку учитывается лишь поглощение, следующим выражением:

$$A = N \int_0^\infty \bar{r} W_n(q) dq = N \sum_{n=1}^\infty \int_{q_{n-1}}^{q_n} \bar{r} W_n(q) dq, \quad (14)$$

где суммирование должно производиться по всем элементарным ячейкам, или, после подстановки (12) и выполнения интегрирования,

$$A = \frac{N}{2} \sum_{n=1}^\infty \{W_n(q_n) \bar{r}_n^2 - W_n(q_{n-1}) \bar{r}_{n-1}^2\}.$$

Группируя это выражение по-другому, получим

$$A = \frac{N}{2} \sum_{n=1}^\infty \bar{r}_n^2 \{W_n(q_n) - W_{n+1}(q_n)\}, \quad (15)$$

где каждый член суммы относится уже к некоторой граничной точке, лежащей между двумя соседними элементарными ячейками.

Эта величина A и есть та самая, которая в стационарном состоянии компенсируется влиянием эмиссии, а так как последняя происходит лишь на границах, то естественно напрашивается предположение, что член суммы, относящийся к граничной точке

$$\frac{N}{2} \bar{r}_n^2 \{W_n(q_n) - W_{n+1}(q_n)\}, \quad (16)$$

компенсируется как раз за счет того убывания, которое в общей величине суммы всех q вызывается эмиссией, имеющей место именно на этой границе. И тогда убывание E суммы всех q , обусловленное эмиссией на всех вместе взятых границах, будет в стационарном состоянии равно приросту A , определяемому поглощением.

В заключение мы должны позаботиться лишь о том, чтобы для высоких температур, или, что сводится к тому же, для больших порядковых чисел n величина эмиссии совпадала бы с той величиной, которая получается из классической теории; этого, вообще говоря, требует также применимость рэлеевского закона излучения для высоких температур. Как и раньше, обозначим через Δq то убывание, которое претерпевает параметр состояния q единичного осциллятора за время τ в результате эмиссии по классической теории, тогда для высокого порядкового числа n определяемое эмиссией убывание параметра состояния q всех N_{n+1} осцилляторов, находящихся внутри $(n + 1)$ -й элементарной ячейки, будет по классической теории примерно равно

$$N_{n+1} \Delta q_n = N w_{n+1} \Delta q_n. \quad (17)$$

Дело в том, что для высоких порядковых чисел относительное изменение параметра q внутри одной элементарной ячейки оказывается настолько малым, что мы можем там считать Δq величиной, не зависящей от q , в результате чего она может быть заменена эмиссией на границе q .

Если мы теперь просуммируем (17) по всем граничащим друг с другом элементарным ячейкам, то получим вклад, вносимый этими элементарными ячейками в величину E . Таким образом, мы во всяком случае получим согласие с классической теорией для высоких порядковых чисел, если приравняем друг другу выражения (16) и (17):

$$\frac{v_n^2}{2} \{W_n(q_n) - W_{n+1}(q_n)\} = w_{n+1} \Delta q_n = \Delta q_n \int_{q_n}^{q_{n+1}} W_{n+1}(q) dq, \quad (18)$$

и это соотношение, если принять, что оно справедливо для всех значений n от 1 до ∞ , представляет собою формулировку квантовой гипотезы, которая позволяет однозначно вычислять стационарное состояние системы электрических диполей, обусловленное определенным электромагнитным излучением.

Более тщательный электродинамический анализ уравнения (18) представляет собой проблему, дальнейшая разработка которой может привести к более глубокому пониманию существа квантовой гипотезы. Однако попытка пойти в этом направлении кажется нам здесь еще преждевременной.

Обратимся теперь к той самой задаче, которая в первой части настоящей работы трактовалась согласно классической теории, и попытаемся рассмотреть ее снова с точки зрения квантовой гипотезы. В качестве параметра состояния q одного осциллятора мы по-прежнему возьмем его энергию u .

Тогда границы элементарных ячеек определяются следующими значениями:

$$u_n = nh\nu, \quad (19)$$

а дифференциальное уравнение (12) для внутренней части n -й элементарной ячейки будет иметь вид, если вместо $\bar{r}$ и $\bar{r}^2$ взять их значения из формул (5) и (6),

$$\frac{\partial W_n(u)}{\partial u} = 0, \quad W_n(u) = \text{const.} \quad (20)$$

Это означает, что плотность распределения осцилляторов внутри каждой отдельной элементарной ячейки является равномерной. Тогда из (13) и (19) следует:

$$w_{n+1} = W_{n+1}(u_{n+1} - u_n) = W_{n+1}h\nu,$$

а из (18), с использованием (6) и (7), —

$$\Re(W_n(u_n) - W_{n+1}(u_n)) = v^2 w_{n+1} = h\nu^3 W_{n+1}.$$

Отсюда

$$\frac{W_n}{W_{n+1}} - 1 = \frac{h\nu^3}{\mathfrak{K}}$$

и, так как

$$\sum_1^{\infty} w_n = 1,$$

$$w_n = h\nu W_n = \frac{h\nu^3/c^2\mathfrak{K}}{(1 + h\nu^3/c^2\mathfrak{K})^n}. \quad (21)$$

Уравнения (20) и (21) определяют стационарное состояние, а также стационарное распределение энергии между осцилляторами. Учитывая выражение для энтропии

$$S = -kN \sum_1^{\infty} w_n \ln w_n,$$

мы приходим хорошо известным путем к выражению

$$1 + \frac{h\nu^3}{c^2\mathfrak{K}} = e^{\frac{h\nu}{kT}},$$

которое выражает закон распределения энергии в нормальном спектре.

В дальнейшем я покажу, что развитая здесь теория приводит к вполне удовлетворительным результатам также и в случае системы, состоящей из жестких вращающихся электрических диполей.

ФИЗИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗОВОГО ПРОСТРАНСТВА*

§ 1

С тех пор как на заседании первого Сольвеевского конгресса в Брюсселе А. Пуанкаре поставил тогда еще очень юной квантовой гипотезе каверзный вопрос¹, каким образом следует осуществлять разделение на кванты для некоторой системы со многими степенями свободы, возникло серьезнейшее препятствие для дальнейшего развития теории. Теперь я полагаю, что могу дать ответ до некоторой степени общего значения, и хотел бы, на основе частичной переработки моих названных выше публикаций, всесторонне изложить его здесь, наряду с несколькими новыми применениями.

Между тем г-н А. Зоммерфельд², исходя из проблемы спектральных линий, вступил как раз на тот же самый путь и уже достиг на этом пути столь значительных результатов, что теперь, пожалуй, уже можно говорить о прямом подтверждении этой теории. Подробности будут обсуждены ниже (§ 11)³.

Так как состояние, или «фаза», некоторой механической или электродинамической системы с любым числом степеней свободы f однозначно определяется посредством определенной точки в $2f$ -мерном пространстве состояний или фазовом пространстве координат и импульсов, то проблема в общем сводится к тому, чтобы в фазовом пространстве выявить определенные точки или определенные области, которые в смысле квантовой гипотезы выделяются среди других, расположенных непосредственно рядом с ними, своими особыми свойствами. Какого рода эти свойства и

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1916, 50, 385—418. Обработка двух сообщений в Немецком физическом обществе на заседаниях 5 ноября и 3 декабря 1915 г. (*Verhandlungen*, S. 407, 438) и одного сообщения в Королевской Прусской Академии наук на заседании 16 декабря 1915 г. (*Berichte*, S. 909). Перевод В. П. Визгина.

¹ *La Theorie du Rayonnement et les Quanta. Paris, Gauthier-Villars*, 1912, p. 120.

² *A. Sommerfeld. Sitzungsber. bayr. Akad. Wiss., math.-phys. Kl.*, 1915, 4; 1916, 8. Основное отличие зоммерфельдовского способа рассмотрения от моего заключается, пожалуй, в том, что г-н Зоммерфельд исходит из периодических и квазипериодических во времени орбит, в то время как у меня фазовое пространство как таковое рассматривается независимо от времени. Различие между когерентными и некогерентными степенями свободы (§ 7) отсутствует у г-на Зоммерфельда, вероятно, потому, что у него речь идет только о некогерентных степенях свободы.

³ Ср. также появившуюся уже после окончания этой работы работу К. Шварцшильда «К квантовой гипотезе» (*Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1916, 548), а также статью Т. Верейде (*Ann. Phys.*, 49, 1916, 966).

откуда они берутся, мы не можем и не хотим здесь рассматривать. Мы будем держаться в стороне от всех дальнейших гипотез, например от решения вопроса о том, могут ли фазовые точки непрерывно заполнять фазовое пространство или нет, подчиняется ли квантовым законам только излучение или также и поглощение лучистой энергии и т. д.

Во всяком случае мы должны приписывать фазовому пространству известную *физическую структуру*, которая совершенно чужда классической динамике, хотя и не противоречит ей с необходимостью, и мы это выразим тем, что фазовое пространство посредством множества определенных гиперплоскостей $(2f - 1)$ измерений

$$\begin{aligned} g &= 0, & g &= g_1, & g &= g_2, & \dots, & g &= g_n, \dots \\ g' &= 0, & g' &= g'_1, & g' &= g'_2, & \dots, & g' &= g'_n, \dots \\ g'' &= 0, & g'' &= g''_1, & g'' &= g''_2, & \dots, & g'' &= g''_n, \dots \\ &\dots & & & & & & & \end{aligned} \quad (1)$$

разложим на отдельные ячейки, «элементарные области вероятности». При этом $g, g', g'', \dots$ обозначают известные функции координат и импульсов, а $g_1, g_2, \dots$ — определенные константы, а именно:

$$g_n = nh, \quad g'_n = n'h, \quad g''_n = n''h, \dots \quad (1a)$$

(h — элементарный квант действия).

Наша задача полностью решена, если найдены выражения для функций $g, g', g'', \dots$; их число и свойства зависят от природы рассматриваемых физических систем.

Очевидно, что решение этой задачи нельзя получить лишь на основе классической динамики, но это можно сделать, используя известные дополнительные предположения, которые как раз и составляют содержание квантовой гипотезы. Здесь вновь подтверждается, что квантовая гипотеза должна основываться не на элементах энергии, а на элементах действия, т. е. на условии, что объем фазового пространства обладает мерой h^f .

§ 2

Если мы теперь спросим о виде функций g , которые определяют граничные поверхности элементарных областей, то они получаются в качестве общего результата из одного требования классической динамики. Так как именно набором значений координат $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ и импульсов $\psi_1, \psi_2, \dots$ ⁴ однозначно определяется весь временной ход происходящих в системе изменений, то каждая фазовая точка проходит некоторую вполне определен-

⁴ Это обозначение, которое выбрано здесь вместо гиббсовских q и p , потому что за буквами q и p заняты другие значения, надо полагать, не будет ощущаться как слишком неудобное.

ную кривую в фазовом пространстве, «фазовую траекторию», которая пробегается фазовой точкой в соответствии с законами классической динамики. Является ли кривая периодической или нет — для дальнейшего несущественно. Какая-либо фазовая траектория здесь ни при каких условиях не может пересекаться хотя бы одной из выделенных граничных поверхностей $g, g', \dots$ (1); напротив, она проходит на всем своем протяжении или внутри единственной элементарной области, или же вдоль границы двух элементарных областей. Поэтому, так как вероятность двух состояний, которые с необходимостью переходят одно в другое, одна и та же, фазовая точка в ходе однозначно предписанного ей динамикой движения никогда не может перейти из одной элементарной области вероятности в другую.

Теперь дифференциальные уравнения фазовой траектории, которые, конечно, не содержат времени, согласно гамильтоновым каноническим уравнениям движения, имеют вид:

$$d\varphi_1 : d\varphi_2 : \dots : d\psi_1 : d\psi_2 : \dots = \frac{\partial u}{\partial \psi_1} : \frac{\partial u}{\partial \psi_2} : \dots : -\frac{\partial u}{\partial \varphi_1} : -\frac{\partial u}{\partial \varphi_2} : \dots, \quad (2)$$

если u — энергия системы; они дают $2f - 1$ интегралов вида

$$u = \text{const}, \quad v = \text{const}, \quad w = \text{const}, \dots, \quad (3)$$

где $v, w, \dots$, так же как и u , — известные функции координат и импульсов. Если они вычислены, то можно также обратно $2f$ координат φ и ψ каждой фазовой точки выразить через $2f - 1$ величин $u, v, w, \dots$ и некоторый единственный параметр, например время или пройденную длину пути. Значения $u, v, \dots$ определяют некоторую фазовую траекторию, которой принадлежит данная фазовая точка, и значение параметра — положение точки на этой траектории.

Тогда наше утверждение означает, что все фазовые траектории, которые исходят из точек одной из граничных поверхностей, лежат на всем своем протяжении на соответствующей поверхности или что функции $g, g', \dots$ зависят только от величин $u, v, w, \dots$, но не от временного или путевого параметра. Дальнейшие упрощения часто оказывается возможным сделать непосредственно исходя из симметрий, которыми обладает рассматриваемая система.

§ 3

В остальном вид и число функций $g, g', \dots$ наиболее непосредственно следуют из рассмотрения сингулярных поверхностей, проходящих через фазовое пространство, или сингулярных фазовых траекторий, которыми обладает рассматриваемая динамическая система. Поэтому с самого начала ясно, что каждая сингулярность фазового пространства должна иметь особое значение для характеристики его физической структуры. В частности, некоторая сингулярная поверхность никогда не пересекается с эле-

ментарной областью вероятности, но она всегда образует границу двух различных элементарных областей. Поэтому все сингулярные поверхности фазового пространства принадлежат системе (1) выделенных граничных поверхностей; обозначим теперь эти сингулярные поверхности, поскольку они ограничены, следующим образом:

$$g = 0, \quad g' = 0, \quad g'' = 0, \dots \quad (4)$$

Этим, конечно, функции $g, g', g'', \dots$ еще не определяются, но уже открывается путь для их определения. Последнее становится возможным лишь посредством установления отношения этих поверхностей к объему фазового пространства.

§ 4. Одна степень свободы

В этом случае фазовое пространство имеет только два измерения, и дифференциальные уравнения (2) фазовых траекторий сводятся к единственному уравнению

$$d\varphi : d\psi = \frac{\partial u}{\partial \psi} : - \frac{\partial u}{\partial \varphi}, \quad (5)$$

которое имеет своим интегралом $u = \text{const}$; уравнение сохранения энергии является одновременно также уравнением фазовой траектории, и граничная функция g в (1) зависит только от энергии u как единственной константы интегрирования. Вторая функция g' не может существовать, так как она также могла бы зависеть только от u , в то время как g и g' должны быть независимы друг от друга.

Теперь мы определим функцию g посредством уравнения:

$$dg = \int_u^{u+du} \iint d\varphi d\psi. \quad (6)$$

Интегрирование должно производиться по всем фазовым точкам, энергия которых лежит между u и $u + du$, однако с тем ограничением, что, когда некоторому интервалу u соответствует несколько полностью отделенных друг от друга областей фазового пространства, интегрирование должно распространяться только на одну из этих областей. Этим, принимая во внимание (1а), квантование фазового пространства заканчивается.

§ 5

Несколько простых примеров лучше всего разъясняют значение этих положений.

Пусть динамическая система — твердое тело, вращающееся вокруг фиксированной оси. Тогда если φ — угол поворота, ω — угловая

скорость, J — момент инерции, то энергия равна

$$u = \frac{1}{2} J \omega^2$$

и координата импульса —

$$\psi = \frac{\partial u}{\partial \omega} = J\omega = \sqrt{2Ju}.$$

Фазовое пространство (φ, ψ) двумерно, фазовые траектории — прямые линии $\psi = \text{const.}$ Единственная сингулярная прямая — это $\psi = 0$; она, согласно (4), является также граничной поверхностью $g = 0$. Она разделяет все фазовое пространство на две половины, которые характеризуются указанным значением энергии. Мы ограничим рассмотрение, согласно § 4, областью положительных ψ . В соответствии с (6)

$$dg = \int_u^{u+du} \int_0^{2\pi} d\varphi du \sqrt{\frac{J}{2u}}. \quad (7)$$

Если проинтегрировать это выражение по φ от 0 до 2π , по u от u до $u + du$, то получается

$$dg = \pi \sqrt{\frac{2J}{u}} du$$

и

$$g = 2\pi \sqrt{2Ju}; \quad (8)$$

здесь $g = 0$ для $u = 0$.

Наконец, согласно (1a),

$$g_n = 2\pi \sqrt{2Ju_n} = nh,$$

следовательно ⁵,

$$u_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad \text{и} \quad \omega_n = \frac{nh}{2\pi J}. \quad (9)$$

§ 6

Другой случай системы с одной степенью свободы — *просто периодический линейный осциллятор*. Пусть m — масса, ω — частота, φ — удлинение (растяжение), тогда энергия

$$u = \frac{m}{2} (\dot{\varphi}^2 + \omega^2 \varphi^2)$$

и импульс

$$\psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}} = m\dot{\varphi};$$

⁵ P. Ehrenfest. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1913, 15, 451.

следовательно,

$$u = \frac{m}{2} \omega^2 \varphi^2 + \frac{1}{2m} \psi^2$$

и уравнение фазовых путей —

$$m^2 \omega^2 \varphi^2 + \psi^2 = \text{const},$$

которое изображает множество подобных и подробно расположенных эллипсов. Это множество обладает только одной сингулярной точкой в конечной области: $\varphi = 0, \psi = 0$. Это, согласно (4), сингулярная поверхность $g = 0$. Далее, согласно (6),

$$dg = \int_u^{u+du} \int d\varphi d\psi,$$

и, если проинтегрировать по всем φ и ψ , которые лежат между u и $u + du$,

$$dg = \frac{2\pi}{\omega} du.$$

Это дает, так как $g = 0$ для $u = 0$,

$$g = \frac{2\pi}{\omega} u \quad (10)$$

и, согласно (1a),

$$g_n = \frac{2\pi}{\omega} u_n = nh, \quad u_n = \frac{nh\omega}{2\pi}. \quad (10a)$$

§ 7. Несколько степеней свободы

Методы, которые мы будем здесь использовать, чтобы достичь определенного разделения системы с несколькими степенями свободы, полностью основываются на том, что мы надлежащим образом понижаем свободу движения системы. А именно, мы выбираем из многократно бесконечного множества всевозможных фазовых траекторий некоторое известное множество меньшего многообразия и принуждаем затем систему ограничиться им. Посредством какого механического средства можно реализовать такое принуждение, здесь так же несущественно, как в классической механике при установлении уравнений движения. Единственное, что здесь важно, это справедливость уравнений (2), которые в каждом случае должны выполняться, потому что на них основано значение фазового пространства для измерения вероятности. Особую важность при этом приобретает определение координат импульсов ψ , которые относятся к выбранным координатам φ .

Таким образом, удастся в конечном счете посредством постепенного продолжения процесса свести систему к случаю единственной степени свободы и тем самым воспользоваться описанным в § 4 методом.

Эти методы, которые применяют последовательно к различным степеням свободы системы, дают вообще для каждой степени свободы некото-

рую систему граничных поверхностей. Полные выражения для функций $g, g', \dots$ следуют тогда из общего утверждения, что элемент фазового пространства dG разлагается в точности в произведение сомножителей, каждый из которых зависит отдельно от $g, g', g'', \dots$. Если теперь число функций g совпадает с числом степеней свободы, то общий фазовый элемент dG имеет вид

$$dG = dg dg' dg'' \dots \quad (11)$$

Тогда величины (1а) отмечают, как всегда, искомые граничные поверхности (1) элементарных областей вероятности.

Может получиться, однако, что две или больше степеней свободы обладают одной и той же g . Такие степени свободы мы будем называть «когерентными». Так как dG имеет объем h^f , то отсюда следует, что i когерентных степеней свободы дают в значение dG вклад dg^i .

Рассмотрим сначала системы с двумя когерентными или некогерентными степенями свободы.

§ 8. Две когерентные степени свободы

Пусть система состоит из *двух жестко связанных друг с другом* материальных точек, движущихся вокруг их неподвижного центра тяжести (двухатомная молекула). Если мы в качестве координат выберем, как обычно, углы ϑ (полярное расстояние, пределы изменения от 0 до π) и φ (азимут, пределы изменения от 0 до 2π), которые определяют положительное направление оси симметрии молекулы в пространстве, то энергия будет равна

$$u = \frac{J}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2)$$

и обе координаты импульсов

$$\eta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\vartheta}} = J \dot{\vartheta} \quad \text{и} \quad \psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}} = J \sin^2 \vartheta \dot{\varphi};$$

поэтому

$$u = \frac{1}{2J} \left(\eta^2 + \frac{\psi^2}{\sin^2 \vartheta} \right). \quad (12)$$

В соответствии с (2) движение молекулы — это некоторое вращение с постоянной угловой скоростью в некоторой определенной плоскости. Так как ориентация этой плоскости не может оказать никакого влияния на величину вероятности состояния, то из-за этого в качестве единственного отличительного признака остается скорость вращения или энергия. Существует, таким образом, только единственное множество с граничной поверхностью фазового пространства $g = \text{const}$, и обе степени свободы когерентны. Единственная сингулярность — точка $u = 0$, для которой, согласно (4), также и $g = 0$.

Теперь мы ограничим, согласно § 7, такого рода свободу движения молекулы, чтобы с самого начала вынудить ее оставаться в некоторой плоскости. Тогда задача сводится к задаче, рассмотренной в § 5, и функция g снова определяется уравнением (8).

Если мы вернемся теперь к свободно подвижной молекуле, то получим для элемента фазового пространства

$$dG = \iiint\limits_g^{g+dg} d\vartheta d\varphi d\eta d\psi.$$

Здесь предполагается интегрирование по всем фазовым точкам, лежащим между g и $g + dg$. С учетом (8) и (12) это дает

$$dG = 8\pi^2 J du = dg^2, \quad (12a)$$

и отсюда получается⁶, когда границы фазового пространства лежат между $g = 0$ и $g = nh$,

$$G = 8\pi^2 J u_n = (nh)^2. \quad (13)$$

§ 9. Две некогерентные степени свободы

Пусть материальная точка m движется в некоторой определенной плоскости под влиянием некоторого неподвижного центра притяжения. Прежде всего потенциальная энергия будет *квазиупруга*, т. е. $\frac{m}{2} \omega^2 r^2$, причем ω постоянна. Если мы возьмем в качестве координат расстояние от центра сил r (> 0) и угол χ (с пределами изменения от 0 до 2π), который образуют радиус-вектор r с некоторым фиксированным направлением, то энергия будет равна

$$u = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\chi}^2) + \frac{m}{2} \omega^2 r^2 \quad (14)$$

и соответствующие координаты импульсов

$$\rho = \frac{\partial u}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \quad \text{и} \quad \zeta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\chi}} = mr^2 \dot{\chi}. \quad (15)$$

Таким образом,

$$u = \frac{1}{2m} \left(\rho^2 + \frac{\zeta^2}{r^2} \right) + \frac{m}{2} \omega^2 r^2. \quad (16)$$

Три дифференциальных уравнения фазовых траекторий (2)

$$dr : d\chi : d\rho : d\zeta = \frac{\rho}{m} : \frac{\zeta}{mr^2} : \left(\frac{\zeta^2}{mr^3} - m\omega^2 r \right) : 0 \quad (17)$$

⁶ Вывод этого соотношения отличается не только по форме, но также и по существу от введения уравнений (4) и (30) моих предшествующих работ. Представленный здесь вывод я получаю с меньшим произволом и поэтому он более предпочтителен.

обладают интегралами

$$u = \text{const}, \quad v = \zeta = \text{const}. \quad (17a)$$

Значения u и v дают форму траектории материальной точки — некоторый эллипс с определенными длинами осей и центром сил в качестве средней точки (центра эллипса), который пробегается за время $2\pi/\omega$. Третья постоянная интегрирования определяет направления осей. Но так как они не могут повлиять на вероятность состояния, то граничные функции g и g' зависят только от u и v .

Сингулярностями фазового пространства являются граничные случаи эллипса, именно прямая линия и круг; они соответствуют условиям: $r_{\min}$ (малая полуось) $= 0$ и $r_{\min} = r_{\max}$ (обе полуоси равны друг другу). Между этими двумя крайними случаями разворачиваются все движения материальной точки.

Для прямолинейного движения ($r_{\min} = 0$) граничное условие выражается посредством $v = 0$.

Ниже мы рассмотрим, в соответствии с § 4, только ту половину фазового пространства, для которой $v > 0$. При круговом движении ($r_{\min} = r_{\max}$) для элемента фазовой траектории будет как $dr = 0$, так и $d\rho = 0$, и, таким образом, одновременно, согласно (17),

$$\rho = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\zeta^2}{mr^3} - m\omega^2 r = 0.$$

Это дает с учетом (16) и (17)

$$u = v\omega,$$

в то время как вообще $u > v\omega$. Поэтому сингулярные поверхности в фазовом пространстве

$$u - v\omega \equiv u' = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (18)$$

— одновременно граничные поверхности элементарных областей вероятности. Мы отождествляем их, согласно (4), с поверхностями

$$g = 0 \quad \text{и} \quad g' = 0$$

и принимаем далее в качестве простейшего случая, что g зависит только от u' (> 0), а g' — только от v (> 0). Вычисление, в соответствии с этим предположением, как будет показано несколько позже, приведет к результату, что элемент фазового пространства dG в общем имеет вид $dg dg'$. Теперь, прежде всего, для того, чтобы найти g , мы положим, согласно способу, описанному в § 7, $g' = 0$ и, следовательно, $v \equiv \zeta = 0$ (прямолинейное движение) и введем это уравнение как постоянное условие на уравнения движения материальной точки. Тогда ее свобода движения сведется к единственной степени с координатой r и импульсом ρ ; энергия будет равна

$$u = u' = \frac{\rho^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 r^2, \quad (19)$$

и дифференциальные уравнения (2) будут иметь вид

$$dr : d\rho = \frac{\rho}{m} : -m\omega^2 r.$$

Следовательно, согласно (6),

$$dg = \int_u^{u+du} dr d\rho = du \int \left(\frac{\partial \rho}{\partial u} \right)_r dr$$

и, согласно (19),

$$dg = du' \int \frac{m}{\rho} dr.$$

Так как интегрирование следует провести по всем точкам фазового пространства, которые отвечают некоторому определенному значению u , нужно также учесть и отрицательные ρ , и поэтому

$$dg = 2du' \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{m}{|\rho|} dr. \quad (20)$$

Здесь интеграл, согласно первому уравнению (15), — не что иное, как время, которое необходимо материальной точке, чтобы из положения наименьшего удаления от центра сил $r_{\min}$ достичь положения максимального удаления от этого центра $r_{\max}$. Это четвертая часть времени полного оборота, т. е.

$$dg = 2du' \cdot \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega} = \frac{\pi}{\omega} du' \quad (21)$$

и

$$g = \frac{\pi}{\omega} u' = \frac{\pi}{\omega} (u - \omega v),$$

так как для $u' = 0$ $g = 0$. С учетом (1а)

$$g_n = \frac{\pi}{\omega} u'_n = nh. \quad (22)$$

Это широко распространенное для линейных колебаний материальной точки соотношение в известном смысле противоположно соответствующей формуле (10а) для линейного осциллятора из-за отсутствующего множителя 2. Это, однако, не означает никакого реального противоречия и в основном обусловлено тем, что здесь координата r строго положительна и поэтому обладает двойным числом колебаний по сравнению с координатой φ в формуле (10а).

Теперь мы еще должны выразить g' через v . Для этого мы положим g и $u' = 0$, т. е. $u = v\omega$ (круговые движения), и рассмотрим это условие как постоянное ограничение на движения материальной точки. Тогда φ

остается в качестве единственной свободной координаты, энергия будет равна

$$u = \omega \zeta, \quad (23)$$

и дифференциальные уравнения (2) будут иметь вид

$$d\chi : d\zeta = \frac{\partial u}{\partial \zeta} : - \frac{\partial u}{\partial \chi} = \omega : 0.$$

Поэтому, согласно (6),

$$dg' = \iint d\chi d\zeta;$$

интегрирование по χ от 0 до 2π дает

$$dg' = \iint d\chi d\zeta = 2\pi d\zeta = 2\pi dv,$$

и так как для $v = 0$ $g' = 0$,

$$g' = 2\pi v = 2\pi \zeta; \quad (24)$$

далее, согласно (1а),

$$g'_{n'} = 2\pi v_{n'} = n'h. \quad (25)$$

Если мы теперь вернемся снова к материальной точке с двумя степенями свободы, то получим для элемента фазового пространства:

$$dG = \int\limits_{g,g'}^{g+dg, g'+dg'} \int\int\int dr d\chi d\rho d\zeta, \quad (25a)$$

где интегрирование ведется по всем фазовым точкам, которые лежат в области, ограниченной указанными пределами; или, если мы кроме r и χ введем теперь вместо ρ и ζ в качестве переменных интегрирования g и g' , согласно уравнениям

$$g = \frac{\pi}{\omega} \left(\frac{\rho^2}{2m} + \frac{\zeta^2}{2mr^2} + \frac{m}{2} \omega^2 r^2 \right) - \pi \zeta$$

и

$$g' = 2\pi \zeta,$$

то

$$dG = \iiint\int \frac{dr d\chi dg dg'}{D},$$

причем

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial g}{\partial \rho} & \frac{\partial g}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial g'}{\partial \rho} & \frac{\partial g'}{\partial \zeta} \end{vmatrix} = \frac{2\pi^2 \rho}{m\omega}.$$

Следовательно,

$$dG = dg dg' \iint \frac{m\omega dr d\chi}{2\pi^2 \rho}.$$

Если здесь снова ввести $|\rho|$ вместо ρ , опустив при этом множитель 2 в знаменателе, и проинтегрировать по χ от 0 до 2π и по r от $r_{\min}$ до $r_{\max}$, то получится

$$dG = dg dg' \frac{2\omega}{\pi} \int \frac{m dr}{|\rho|} = dg dg', \quad (26)$$

и с помощью этого соотношения доказывается сделанное на основе (18) предположение о строении g и g' . Если значения g и g' рассмотреть как координаты в некоторой плоскости, то прямые $g = g_n$ и $g' = g'_n$ будут граничными линиями элементарных областей вероятности, и их точки пересечения определяют известные выделенные эллипсы⁷.

§ 10

Рассмотрим теперь случай, когда сила притяжения следует *кулоновскому закону*, приписав при этом центру сил заряд $+e$, а материальной точке m — заряд $-e$. Так как метод рассмотрения здесь совпадает с методом, использованным в предыдущих параграфах, то изложение можно несколько сократить.

Для координат r , χ и импульсов ρ , ζ полная энергия системы будет равна

$$u = \frac{1}{2m} \left(\rho^2 + \frac{\zeta^2}{r^2} \right) - \frac{e^2}{r} < 0 \quad (27)$$

и дифференциальные уравнения фазовых траекторий

$$dr : d\chi : d\rho : d\zeta = \frac{\rho}{m} : \frac{\zeta}{mr^2} : \left(\frac{\zeta^2}{mr^3} - \frac{e^2}{r^2} \right) : 0. \quad (28a)$$

Траектория материальной точки — некоторый эллипс с центром сил в качестве фокуса, описываемый уравнением:

$$\cos \chi = \frac{p - r}{\varepsilon r}, \quad (28b)$$

где

$$p = \frac{v^2}{me^2} \quad \text{и} \quad \varepsilon^2 = 1 + \frac{2uv^2}{me^4} < 1. \quad (28c)$$

Граничные функции g и g' снова зависят только от постоянных интегрирования u и $v \equiv \zeta$. В качестве сингулярностей фазового пространства опять-таки рассматриваются прямолинейные и круговые движения ($r_{\min} = 0$ и $r_{\min} = r_{\max}$). Для первого $v = 0$, для последнего, так как

⁷ Более подробно об этом ср. в: Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 448 ff.

одновременно

$$\rho = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\xi^2}{mr^3} - \frac{e^2}{r^2} = 0,$$

имеем

$$u = -\frac{me^4}{2v^2} \quad \text{или} \quad v = e^2 \sqrt{\frac{-m}{2u}}.$$

Поэтому сингулярные поверхности в фазовом пространстве

$$e^2 \sqrt{\frac{-m}{2u}} - v \equiv u' = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (29)$$

— одновременно граничные поверхности элементарной области. Мы отождествляем их, согласно (4), с поверхностями $g = 0$ и $g' = 0$ и принимаем далее, что g зависит только от u' , а g' — только от v , u' — строго положительна; v принимается также положительной.

Чтобы найти g , мы положим, согласно описанному в § 7 способу, $g' = 0$, а также $v = 0$ (прямолинейное движение) и введем это уравнение как постоянное условие на уравнения движения материальной точки. Затем сведем свободу ее движения до единственной степени свободы с координатой r и импульсом ρ ; энергия будет равна

$$u = \frac{\rho^2}{2m} - \frac{e^2}{r},$$

или, согласно определению u' ,

$$u = -\frac{me^4}{2u'^2}, \quad (30)$$

и дифференциальные уравнения (2) будут иметь вид

$$dr : d\rho = \frac{\rho}{m} : -\frac{e^2}{r^2}.$$

Следовательно, согласно (6),

$$dg = \int_u^{u+du} \int_{\rho} dr d\rho = du \int \left(\frac{\partial \rho}{\partial u} \right)_r dr$$

и, в соответствии с (30), так же как в предшествующем уравнении,

$$dg = \frac{me^4}{u'^3} du' \int \frac{m dr}{\rho},$$

или

$$dg = \frac{2me^4 du'}{u'^3} \int \frac{m dr}{|\rho|}. \quad (31)$$

Интеграл равен времени, которое необходимо для того, чтобы материальная точка из положения наименьшего удаления от центра сил достигла

положения наибольшего удаления от этого центра. В этом случае, когда центр сил совпадает с фокусом эллипса, указанное время уже не является четвертой частью времени полного оборота, но равно его половине, т. е.

$$\frac{1}{2} \pi e^2 \sqrt{\frac{m}{-2u^3}} = \frac{1}{2} \frac{2\pi u'^3}{me^4}; \quad (31a)$$

следовательно,

$$dg = 2\pi du'$$

и

$$g = 2\pi u' = 2\pi e^2 \sqrt{\frac{-m}{2u}} - 2\pi\zeta, \quad (32)$$

т. е., согласно (1a),

$$g_n = 2\pi u'_n = nh. \quad (33)$$

Чтобы, наконец, выразить g' через $v = \zeta$, мы положим теперь $g = u' = 0$; таким образом,

$$u = -\frac{me^4}{2\zeta^2}$$

(круговое движение) и введем это уравнение как условие на движение материальной точки. Тогда в качестве единственной свободной координаты остается координата χ , и дифференциальные уравнения будут иметь вид

$$d\chi : d\zeta = \frac{me^4}{\zeta^3} : 0.$$

Поэтому, согласно (6),

$$dg' = \iint d\chi d\zeta,$$

интегрирование производится по χ от 0 до 2π , т. е.

$$dg' = 2\pi d\zeta = 2\pi dv, \quad (34)$$

$$g' = 2\pi\zeta = 2\pi v$$

и, согласно (1a),

$$g'_n = 2\pi v_{n'} = n'h. \quad (35)$$

Возвращаясь теперь к материальной точке с двумя степенями свободы, получим для элемента фазового пространства

$$dG = \int \int \int \int_{g, g'}^{g+dg, g'+dg'} dr d\chi d\rho d\zeta,$$

или, вводя, согласно уравнениям (32) и (34), g и g' вместо ρ и ζ наряду с

r и χ в качестве переменных интегрирования,

$$dG = dg dg' \iint \frac{dr d\chi}{D},$$

причем

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial g}{\partial \rho} & \frac{\partial g}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial g'}{\partial \rho} & \frac{\partial g'}{\partial \zeta} \end{vmatrix} = \pi^2 e^2 \sqrt{\frac{-2}{mu^3}} \cdot \rho,$$

следовательно,

$$dG = dg dg' \iint \frac{dr d\chi}{\pi^2 e^2 \rho} \sqrt{\frac{-mu^3}{2}}.$$

Интегрируя по χ от 0 до 2π и учитывая, что u при постоянных g и g' остается постоянной, а также ограничиваясь положительными ρ , получим

$$dG = \frac{2dg dg'}{\pi e^2} \sqrt{\frac{-2u^3}{m}} \int \frac{m dr}{|\rho|},$$

или, так как интеграл снова выражается через (31a):

$$dG = dg dg',$$

как это и должно быть в соответствии с (11).

Значениям g_n в (33) и g'_n в (35) соответствует двукратно бесконечное множество выделенных эллиптических траекторий материальной точки с большими полуосями

$$a = \frac{p}{1 - \varepsilon^2} = \frac{(n + n')^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (36a)$$

и эксцентриситетами

$$\varepsilon^2 = 1 - \frac{n'^2}{(n + n')^2}. \quad (36b)$$

Это в точности те же самые эллипсы, которые были получены господином Зоммерфельдом⁸.

§ 11

Особый интерес для теории спектральных линий представляет развитый Зоммерфельдом подход, основанный не на классической, а на *релятивистской механике*. Тогда уравнения изменяются лишь в том отношении, что координаты импульсов, отвечающие координатам r и χ , получают теперь вид

$$\rho = \frac{m\dot{r}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \quad \zeta = \frac{mr^2\dot{\chi}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \quad (37)$$

⁸ A. Sommerfeld. Sitzungsber. bayr. Acad. Wiss., 1915, 4. XII; 1916, 8. I, 498.

причем m — постоянная масса покоя, c — скорость света и

$$q^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\chi}^2,$$

в то время как энергия вместо выражения (27) принимает значение

$$u = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - \frac{e^2}{r} = c \sqrt{m^2 c^2 + \rho^2 + \frac{\zeta^2}{r^2}} - \frac{e^2}{r} < mc^2. \quad (38)$$

Дифференциальные уравнения фазовых траекторий выражаются тогда снова с помощью (2), и постоянные интегрирования по-прежнему u и $v \equiv \zeta$.

Дальнейшее рассмотрение проблемы проводится в соответствии с методом, описанным в предыдущих параграфах. Траектория материальной точки описывается уравнением

$$\cos \alpha \chi = \frac{p - r}{\varepsilon r}, \quad (38a)$$

причем

$$p = \frac{c^2 v^2 - e^4}{e^2 u}, \quad (38b)$$

$$\varepsilon^2 = 1 - \frac{(m^2 c^4 - u^2)(c^2 v^2 - e^4)}{e^4 u^2} < 1, \quad (38c)$$

$$\alpha^2 = 1 - \frac{e^4}{c^2 v^2} < 1. \quad (38d)$$

Она может быть интерпретирована как эллипс с параметром p и эксцентриситетом ε , оси которого, когда r пробегает в течение периода, поворачиваются в направлении движения на угол

$$2\pi \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right).$$

Максимальное и минимальное значения r вычисляются из уравнения

$$r_{\max, \min} = \frac{e^2 u \pm \sqrt{e^4 u^2 - (c^2 v^2 - e^4)(m^2 c^4 - u^2)}}{m^2 c^4 - u^2}. \quad (38e)$$

Сингулярные граничные поверхности в фазовом пространстве в соответствии с условиями $r_{\min} = r_{\max}$ и $r_{\min} = 0$ имеют вид

$$\frac{m c e^2}{\sqrt{m^2 c^4 - u^2}} - v = 0 \quad \text{и} \quad v - \frac{e^2}{c} = 0. \quad (39)$$

Это, таким образом, поверхности $g = 0$ и $g' = 0$. Первая обозначает круговые траектории материальной точки вокруг центра сил, последняя — спиральные траектории, которые начинаются или кончаются в центре сил.

Для определения g имеется тогда условие $g' = 0$ или

$$v \equiv \zeta = \frac{e^2}{c};$$

согласно (38),

$$u = c \sqrt{m^2 c^2 + \rho^2 + \frac{e^4}{c^2 r^2}} - \frac{e^2}{r} \quad (40)$$

и

$$dg = \int_u^{u+du} \int_0^{r_{\max}} dr d\rho = du \int_0^{r_{\max}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial u} \right)_r dr;$$

следовательно,

$$dg = du \int \sqrt{m^2 c^2 + \rho^2 + \frac{e^4}{c^2 r^2}} \cdot \frac{dr}{c \rho} = 2du \int_0^{r_{\max}} \sqrt{m^2 c^2 + \rho^2 + \frac{e^4}{c^2 r^2}} \cdot \frac{dr}{c |\rho|}.$$

Интеграл, взятый при постоянном u , согласно первому уравнению (37), равен времени, которое необходимо материальной точке, чтобы из центра сил достичь наибольшего удаления от него, и, согласно (40), равен

$$\frac{\pi c^3 m^2 e^2}{(m^2 c^4 - u^2)^{3/2}}.$$

Следовательно,

$$dg = \frac{2\pi m^2 c^3 e^2 du}{(m^2 c^4 - u^2)^{3/2}},$$

или

$$dg = 2\pi \frac{e^2}{c} d \frac{u}{\sqrt{m^2 c^4 - u^2}}. \quad (41)$$

С другой стороны, для определения g' опять имеется условие $g = 0$ (круговые движения),

$$dg' = \int \int d\chi d\zeta = 2\pi dv. \quad (42)$$

Если возьмем теперь общий случай с двумя степенями свободы, то для элемента фазового пространства получим

$$dG = \int_{g, g'}^{g+dg, g'+dg'} dr d\chi d\rho d\zeta,$$

интегрирование производится по всем фазовым точкам области, выделяемой границами, или, вводя u вместо ρ наряду с r , χ и $v = \zeta$ в качестве переменных интегрирования, согласно уравнению (38),

$$dG = \frac{4\pi^2 m^2 c^3 e^2}{(m^2 c^4 - u^2)^{3/2}} du dv = \frac{4\pi^2 m^2 c^3 e^2}{m^2 c^4} d \frac{u}{\sqrt{m^2 c^4 - u^2}} dv = dg dg'. \quad (43)$$

Теперь дело еще в том, чтобы g и g' в отдельности выразить через u и v , удовлетворив в общем случае уравнению (43), а для обоих граничных случаев — уравнениям (39), (41) и (42). Это будет достигнуто, если мы положим

$$g = 2\pi \left(\frac{e^2 u}{c \sqrt{m^2 c^4 - u^2}} - \sqrt{v^2 - \frac{e^4}{c^2}} \right), \quad (44)$$

$$g' = 2\pi \left(v - \frac{e^2}{c} \right). \quad (45)$$

Отсюда тогда, согласно (1), следуют граничные поверхности элементарных областей фазового пространства $g = nh$ и $g' = n'h$ и, вместе с этим, согласно (38а) и т. д., характеристические параметры для выделенных траекторий материальной точки.

Результаты, полученные здесь для релятивистской механики, еще некоторым образом отличаются от соответствующих результатов Зоммерфельда в том отношении, что у него вместо уравнения (45) получается уравнение $g' = 2\pi v$ в принятых здесь обозначениях, соответствующих тому, что г-н Зоммерфельд в качестве граничной поверхности фазового пространства принимает не уравнение

$$v = \frac{e^2}{c},$$

а уравнение $v = 0$ ⁹. Количественно же различие оказывается, конечно, не очень значительно, так как e^2/c почти в 1000 раз меньше h ; но для спектральных измерений оно все-таки уже имеет практическое значение.

§ 12. Три когерентные степени свободы

Этот случай осуществляется при вращении некоторого твердого тела вокруг неподвижной точки, когда *три главные оси инерции равны друг другу*. Поэтому вероятность некоторого состояния не может зависеть от направления мгновенных осей вращения, но будет зависеть только от угловой скорости ω .

Если мы ограничимся, прежде всего, движением с единственной степенью свободы, зафиксировав положение осей вращения, то придем к случаю, рассмотренному в § 5; таким образом, снова будут справедливы уравнения (8) и (9).

Если мы теперь возьмем случай свободного вращения и обозначим положение тела с помощью трех углов ϑ , φ и χ , причем ϑ и φ — углы, определяющие направление некоторой связанной с телом оси, а χ — угол поворота вокруг этой оси, то энергия движения будет равна

$$u = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{J}{2} (\dot{\vartheta}^2 + 2 \cos \vartheta \dot{\varphi} \dot{\chi} + \dot{\varphi}^2 + \dot{\chi}^2),$$

⁹ A. Sommerfeld. Op. cit., p. 499, в приписке при корректуре от 10.II 1916 г.

соответствующие этим углам импульсы —

$$\eta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\vartheta}} = J \dot{\vartheta}, \quad \psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}} = J (\dot{\varphi} + \cos \vartheta \dot{\chi}), \quad \zeta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\chi}} = J (\dot{\chi} + \cos \vartheta \dot{\varphi});$$

таким образом,

$$u = \frac{1}{2J} \left(\eta^2 + \frac{\psi^2 + \zeta^2 - 2\psi\zeta \cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \right), \quad (46)$$

и мы получаем для элемента фазового пространства

$$dG = \int_u^{u+du} \int \int \int \int \int d\vartheta d\varphi d\chi d\eta d\psi d\zeta.$$

Для выполнения интегрирования мы используем вместо ζ переменную интегрирования ζ' , положив

$$\zeta = \zeta' \sin \vartheta + \psi \cos \vartheta.$$

Тогда

$$u = \frac{1}{2J} (\eta^2 + \psi^2 + \zeta'^2) \quad (47)$$

и

$$dG = \int_u^{u+du} \int \int \int \int \int d\vartheta d\varphi d\chi d\eta d\psi d\zeta' \sin \vartheta,$$

интегрирование производится по ϑ от 0 до π , по φ и χ от 0 до 2π , по η , ψ и ζ' от u до $u + du$ в соответствии с (47). Это дает

$$dG = 2 \cdot 4\pi^2 \cdot 4\pi \cdot 2J u d\sqrt{2Ju}, \quad (47a)$$

и в результате сравнения с (8) имеем

$$G = \frac{4}{3} g^3. \quad (48)$$

Отсюда для полного объема фазового пространства между $g = 0$ и $g = g_n = nh$ получается

$$G = \frac{4}{3} (nh)^3. \quad (49)$$

§ 13. Три степени, две из которых когерентны

Пример такого движения — *пространственное движение* материальной точки под действием центра сил притяжения. Когерентность двух из имеющихся трех степеней свободы этой системы следует из того, что траектория материальной точки плоская и что вероятность некоторого состояния не может зависеть от ориентации этой плоскости. Если ограничиться, таким образом, движением в некоторой определенной плоскости, благода-

ря чему число степеней свободы сведется к двум, то при этом никакого упрощения в системе граничных поверхностей фазового пространства не произойдет, и это означает, что исключенная степень свободы не дает самостоятельного множества граничных поверхностей (§ 7), но когерентна с одной из двух степеней, с какой именно — должно показать вычисление.

Используем в качестве координат пространственного положения материальной точки полярные координаты r, ϑ, φ и обозначим потенциальную энергию $f(r)$, так что полная энергия будет равна

$$u = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2) + f(r)$$

и соответствующие импульсы

$$\rho = \frac{\partial u}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\vartheta}} = mr^2 \dot{\vartheta}, \quad (50)$$

$$\psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi};$$

следовательно,

$$u = \frac{1}{2m} \left(\rho^2 + \frac{\eta^2}{r^2} + \frac{\psi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + f(r). \quad (51)$$

Элемент фазового пространства равен

$$dG = \iiint \iiint dr d\vartheta d\varphi d\rho d\eta d\psi. \quad (52)$$

Шестью фазовыми координатами, конечно, плоскость, форма и положение траектории, а также скорость (по величине и направлению) материальной точки определяются однозначно. Связанная с направлением обхода положительная нормаль плоскости траектории характеризуется углами ϑ', φ' ; далее, пусть χ — угол, который образует направление r с тем фиксированным в пространстве направлением, которое представляет собой проекцию положительного направления z — оси ($\vartheta = 0$) на плоскость траектории, и пусть

$$mr^2 \dot{\chi} = v = \zeta > 0$$

— постоянная интегрирования закона площадей.

Тогда мы можем в (52) наряду с r и ρ вместо $\vartheta, \varphi, \eta, \psi$ ввести четыре новые переменные интегрирования $\vartheta', \varphi', \chi, \zeta$ посредством уравнений

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= \sin \vartheta' \cos \chi, \\ \operatorname{tg} (\varphi - \varphi') &= \frac{\operatorname{tg} \chi}{\cos \vartheta'}, \quad \sin (\varphi - \varphi') = -\frac{\sin \chi}{\sin \vartheta}, \\ \eta &= \frac{\zeta \sin \vartheta' \sin \chi}{\sin \vartheta}, \quad \psi = \zeta \cos \vartheta' \end{aligned} \quad (53)$$

и получим

$$dG = \iiint \iiint D d\vartheta' d\varphi' dr d\chi d\rho d\zeta,$$

причем функциональный определитель

$$D = \left| \frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta'}, \dots, \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \right| = \zeta \sin \vartheta'.$$

Интегрирование выполняется по ϑ' от 0 до π , по φ' от 0 до 2π и по остальным переменным, точно так же как выше, при обсуждении плоских систем, где соответствующие величины имеют в точности те же самые обозначения. Это дает путем сравнения с (25a) и (26)

$$dG = 4\pi \zeta dg dg'$$

и, согласно (24),

$$dG = dg dg'^2. \quad (54)$$

Этим уравнением пространственная задача полностью сводится к плоской, и получается, что обе когерентные степени свободы соответствуют не константе энергии u , а постоянной площадей v , и это, очевидно, связано с тем, что энергия — скаляр, а вращательный момент — вектор.

§ 14

Другой пример с тремя степенями свободы, две из которых когерентны, дает движение *некоторого абсолютно твердого тела* с одной неподвижной точкой. Так как это движение представляется посредством качения эллипсоида инерции вдоль закрепленной в пространстве касательной плоскости («неизменной» плоскости) и так как вероятность состояния не может зависеть от ориентации этой плоскости, то система граничных поверхностей фазового пространства не упрощается, когда число степеней свободы при этом уменьшается до двух тем, что ориентация неизменной плоскости устанавливается с самого начала (ср. § 13). Таким образом, и в этом случае в фазовом пространстве имеются только два семейства граничных поверхностей: g и g' .

Пусть главные моменты инерции тела будут J, K, L и углы положения ϑ, φ, χ (§ 12), причем ϑ и φ будут характеризовать положительное направление третьей главной оси инерции L , а χ — направление первой главной оси инерции J .

Тогда компоненты мгновенной скорости вращения относительно трех главных осей инерции равны

$$\begin{aligned} \alpha &= \sin \vartheta \cos \chi \cdot \dot{\varphi} - \sin \chi \cdot \dot{\vartheta}, \\ \beta &= -\sin \vartheta \sin \chi \cdot \dot{\varphi} - \cos \chi \cdot \dot{\vartheta}, \\ \gamma &= \cos \vartheta \cdot \dot{\varphi} + \dot{\chi}; \end{aligned} \quad (55)$$

далее, кинетическая энергия тела —

$$u = \frac{1}{2} (J\alpha^2 + K\beta^2 + L\gamma^2), \quad (56)$$

компоненты импульса —

$$\eta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\vartheta}}, \quad \psi = \frac{\partial u}{\partial \dot{\varphi}}, \quad \zeta = \frac{\partial u}{\partial \dot{\chi}} \quad (57)$$

и элемент фазового пространства —

$$dG = \iiint d\vartheta d\varphi d\chi d\eta d\psi d\zeta.$$

Для интегрирования мы используем вместо η, ψ, ζ переменные интегрирования α, β, γ , которые, согласно (57) и (56), связаны с ними уравнениями:

$$\begin{aligned} \eta &= -J\alpha \sin \chi - K\beta \cos \chi, \\ \psi &= J\alpha \sin \vartheta \cos \chi - K\beta \sin \vartheta \sin \chi + L\gamma \cos \vartheta, \\ \zeta &= L\gamma. \end{aligned} \quad (58)$$

Это дает с учетом выражения для функционального определителя

$$dG = \iiint d\vartheta d\varphi d\chi d\alpha d\beta d\gamma JKL \sin \vartheta,$$

и в результате интегрирования по ϑ от 0 до π , по φ и χ от 0 до 2π

$$dG = 8\pi^2 JKL \iiint d\alpha d\beta d\gamma. \quad (59)$$

Если три главных момента равны друг другу, то отсюда следует в результате интегрирования по α, β, γ , с учетом (56), ранее полученное выражение (47а).

Чтобы теперь найти g и g' для общего случая, мы примем во внимание, что g и g' зависят только от двух интегральных констант движения: энергии u и квадрата момента импульса

$$v = J^2\alpha^2 + K^2\beta^2 + L^2\gamma^2, \quad (60)$$

и введем затем прежде всего в (59) в качестве новых переменных интегрирования определенные посредством (56) и (60) величины $2u$ и v . В качестве третьей переменной интегрирования мы выберем квадрат угловой скорости вращения

$$\omega^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2, \quad (61)$$

потому что эти величины одинаковым образом составляются линейно и однородно из квадратов $\alpha^2, \beta^2, \gamma^2$. Тогда выражение (59) переходит в

$$dG = \frac{\pi^2 JKL}{(J-K)(K-L)(J-L)} \iiint \frac{d(2u) dv d\omega^2}{\alpha\beta\gamma}, \quad (62)$$

и когда мы α, β, γ выразим через переменные интегрирования, то

$$dG = \pi^2 \iiint \frac{d(2u) dv d\omega^2}{V(a - \omega^2)(b - \omega^2)(c - \omega^2)}, \quad (63)$$

причем

$$\begin{aligned} a &= 2u \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{L} \right) - \frac{v}{KL}, \\ b &= 2u \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{J} \right) - \frac{v}{LJ}, \\ c &= 2u \left(\frac{1}{J} + \frac{1}{K} \right) - \frac{v}{JK}. \end{aligned} \quad (64)$$

Теперь поставим вопрос о сингулярностях фазового пространства. Они возникают в тех случаях, когда из трех величин a , b , c две равны друг другу. Разности их в общем случае определяются как

$$\begin{aligned} b - c &= \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K} \right) \left(2u - \frac{v}{J} \right), \\ c - a &= \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{L} \right) \left(2u - \frac{v}{K} \right), \\ a - b &= \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J} \right) \left(2u - \frac{v}{L} \right). \end{aligned} \quad (65)$$

Для наглядности примем $J > K > L$. Тогда, как это усматривается из (56) и (60),

$$\begin{aligned} 2u - \frac{v}{J} &= K \left(1 - \frac{K}{J} \right) \beta^2 + L \left(1 - \frac{L}{J} \right) \gamma^2 \geq 0, \\ 2u - \frac{v}{K} &= L \left(1 - \frac{L}{K} \right) \gamma^2 + J \left(1 - \frac{J}{K} \right) \alpha^2 \leq 0, \\ 2u - \frac{v}{L} &= J \left(1 - \frac{J}{L} \right) \alpha^2 + K \left(1 - \frac{K}{L} \right) \beta^2 \leq 0, \end{aligned}$$

и сингулярные поверхности фазового пространства соответствуют трем знакам равенства. Первая дает $\beta = 0$ и $\gamma = 0$, т. е. некоторое постоянное вращение вокруг оси максимальной инерции J ; вторая означает некоторое вращение вокруг оси средней инерции вместе с тем движением, которое возникает при бесконечно малом возмущении этого (неустойчивого) вращения; третья дает $\alpha = 0$ и $\beta = 0$, т. е. некоторое постоянное вращение вокруг оси наименьшей инерции L . Эти три сингулярные поверхности одновременно представляют собой граничные поверхности элементарных областей фазового пространства, между которыми происходят все движения такого рода, что в зависимости от условия $v \leq 2Ku$ фазовые траектории целиком лежат в промежуточном пространстве между второй и третьей граничными поверхностями или целиком в промежуточном пространстве между первой и второй граничными поверхностями.

Мы выберем для дальнейшего рассмотрения первую из названных частей фазового пространства, которая ограничена второй и третьей сингулярными поверхностями, для которой, таким образом, выполняются одновременно

$$2Ku - v \geq 0 \quad \text{и} \quad 2Lu - v \leq 0. \quad (66)$$

Тогда, согласно (64), величины a, b, c все положительны; согласно (65), $b > a > c$ и, в соответствии с (63), квадрат угловой скорости лежит строго между a и b . Из трех компонент угловой скорости α, β, γ две компоненты α и β принимают вдоль некоторой фазовой траектории положительные и отрицательные значения. Наоборот, γ сохраняет всегда свой знак, так как γ , согласно первому неравенству (66), не может пройти через 0. Отсюда следует, что рассматриваемое фазовое пространство распадается на две совершенно отдельные части, которые различаются только знаком γ . Мы ограничимся, в соответствии с § 4, рассмотрением пространства с положительным γ , т. е. такими движениями, при которых мгновенная ось вращения тела образует с положительным направлением оси наименьшего момента инерции L некоторый острый угол. Если мы для краткости обозначим положительные величины

$$\begin{aligned} a - c &= \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J} \right) \left(2u - \frac{v}{K} \right) = u', \\ b - a &= \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{v}{L} - 2u \right) = v', \end{aligned} \quad (67)$$

то, согласно (4), поверхности $u' = 0, v' = 0$ фазового пространства можно отождествить с граничными поверхностями $g = 0$ и $g' = 0$.

Мы введем теперь, прежде всего в (63), вместо ω^2 в качестве переменной интегрирования угол ε с помощью уравнения

$$\omega^2 = a + (b - a) \sin^2 \varepsilon. \quad (68)$$

Границами изменения ε выберем 0 и $\pi/2$. Тогда каждому значению ε на каждой фазовой траектории будут соответствовать четыре различные фазовые точки из-за двойных знаков α и β , так что выражение (63) для dG нужно еще умножить на 4, откуда следует

$$dG = 8\pi^2 \iiint \frac{d(2u) dv d\varepsilon}{V(a - c) + (b - a) \sin^2 \varepsilon}$$

и, вводя u' и v' вместо $2u$ и v ,

$$dG = \frac{8\pi^2}{C} \iint du' dv' \int_0^{\pi/2} \frac{d\varepsilon}{V u' + v' \sin^2 \varepsilon}, \quad (69)$$

где для краткости положено:

$$C = \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K} \right). \quad (70)$$

Теперь дело в том, чтобы g и g' определить полностью как функции u' и v' , а именно так, чтобы, во-первых, dG вообще распадалось на произведение двух множителей dg и dg'^2 , и, во-вторых, чтобы $g = 0$ для $u' = 0$ и $g' = 0$ для $v' = 0$. Оба условия, оказывается, выполняются, если

мы, вводя две константы пропорциональности p и p' , положим

$$g = p \left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{u' + v' \sin^2 \varepsilon} d\varepsilon - \sqrt{v'} \right), \quad (71)$$

$$g'^2 = p'v'. \quad (72)$$

Тогда, согласно (69), получится

$$dG = \frac{16\pi^2}{pp'C} dg dg'. \quad (73)$$

Раздельное определение p и p' производится методом, описанным в § 7, посредством подходящего ограничения свободы движения тела; итак, мы вычисляем теперь g для частного случая, когда в качестве постоянного условия принято $g' = 0$ и, таким образом, $v' = 0$. Тогда движение сводится к постоянному вращению вокруг L -оси, и мы имеем, согласно (8),

$$g = 2\pi \sqrt{2Lu}. \quad (74)$$

При этом, учитывая (67), для $v' = 0$

$$2Lu \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K} \right) = u'. \quad (75)$$

С другой стороны, согласно (71), для $v' = 0$

$$g = p \sqrt{u'} \frac{\pi}{2}; \quad (76)$$

следовательно, сопоставляя (74) и (76),

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K} \right)}. \quad (77)$$

Точно так же определяется g' из частного случая, когда $g = 0$ и $u' = 0$. Тогда тело совершает такие движения, которые возникают, когда некоторому начальному вращению вокруг средней неустойчивой главной оси инерции K сообщается какое-либо бесконечно малое возмущение. Но мы можем сократить вычисления, если используем соотношение (54), которое в сочетании с (73) дает

$$\frac{16\pi^2}{pp'C} = 1.$$

Итак, согласно (77) и (70),

$$\frac{1}{p'} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J} \right) \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K} \right)}. \quad (78)$$

Отсюда следует, согласно (72) и (67),

$$g'^2 = 4\pi^2 \frac{\frac{v}{L} - 2u}{\sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right)\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right)}}. \quad (79)$$

Уравнения (71) вместе с (77) и (79) дают, в соответствии с (1а), полную физическую структуру той части фазового пространства, которая характеризуется неравенствами (66). Точно так же выглядит, конечно, результат для другой части фазового пространства, той, которая соответствует вращению вокруг оси максимального момента инерции J .

§ 15

Особого обсуждения требует частный случай, когда из трех моментов инерции *два равны друг другу*, потому что тогда ω^2 определяется с помощью u и v , и при этом его нельзя больше использовать в качестве третьей независимой переменной наряду с этими двумя величинами.

Мы положим теперь

$$J = K > L.$$

Подлежащие вычислению функции g и g' зависят только от обеих интегральных констант движения: энергии

$$u = \frac{1}{2} (J(\alpha^2 + \beta^2) + L\gamma^2) \quad (80)$$

и квадрата момента импульса

$$v = J^2(\alpha^2 + \beta^2) + L^2\gamma^2. \quad (81)$$

Чтобы определить их граничные значения, поставим вопрос о сингулярностях фазового пространства. Они определяются из того обстоятельства, что величины

$$2Ju - v = L(J - L)\gamma^2 = u' \quad (82)$$

и

$$v - 2Lu = J(J - L)(\alpha^2 + \beta^2) = v' \quad (83)$$

строго положительны. Граничные случаи $u' = 0$ и $v' = 0$ мы отождествляем поэтому, согласно (4), с сингулярными поверхностями фазового пространства $g = 0$ и $g' = 0$. Первая соответствует некоторому вращению тела вокруг одной из бесконечно многих J -осей ($\gamma = 0$), вторая — некоторому вращению вокруг L -оси ($\alpha = 0$ и $\beta = 0$). Между этими двумя крайними случаями располагаются все движения, причем так, что во время каждого движения γ остается постоянной, в то время как α и β изменяются по величине и знаку. Поверхность $u' = 0$ или $g = 0$, таким образом, раз-

деляет все фазовое пространство на две части, которые различаются только знаком γ . Ограничимся, в соответствии с § 4, положительными γ , т. е. такими движениями, при которых мгновенная ось вращения тела образует с положительным направлением L -оси острый угол.

Теперь в (59) вместо α, β, γ введем в качестве переменных интегрирования u', v' и угол ε , который определяется уравнением

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\beta}{\alpha}. \quad (84)$$

Тогда вычисление соответствующего функционального определителя и последующее интегрирование по ε от 0 до 2π дает

$$dG = 4\pi^3 \sqrt{\frac{J^2 L}{(J-L)^3}} \frac{du' dv'}{\sqrt{u'}} = dg dg'. \quad (85)$$

Это уравнение вместе с граничными условиями может удовлетворяться, если мы принимаем g зависящей только от u' , а g' — только от v' . Чтобы определить g и g' каждую в отдельности, ограничим, согласно описанному в § 7 методу, свободу движения тела и вычислим сначала g , положив (в качестве постоянного условия) $g' = 0$ и, значит, $v' = 0$. Тогда движение сводится к постоянному вращению вокруг L -оси, и мы имеем, согласно (8),

$$g = 2\pi \sqrt{2Lu}.$$

При этом, в соответствии с (82) и (83), для $v' = 0$

$$u = \frac{u'}{2(J-L)}$$

и, следовательно,

$$g = 2\pi \sqrt{\frac{Lu'}{J-L}} = 2\pi \sqrt{\frac{L(2Ju - v)}{J-L}}. \quad (86)$$

С другой стороны, если мы введем $g = 0$ и, значит, $u' = 0$ в качестве постоянного условия, движение сведется к постоянному вращению вокруг одной из J -осей, и опять-таки, согласно (8),

$$g' = 2\pi \sqrt{2Ju};$$

при этом, с учетом (82) и (83), при $u' = 0$

$$u = \frac{v'}{2(J-L)}$$

и, следовательно,

$$g' = 2\pi \sqrt{\frac{Jv'}{J-L}} = 2\pi \sqrt{\frac{J(v - 2Lu)}{J-L}}. \quad (87)$$

Это как раз то значение, которое следует из (79), если в нем положить $K = J$.

Подставляя (86) и (87) в (85), получим

$$dG = dg dg'^2$$

и тем самым достигается, согласно (1а), квантование фазового пространства.

Если мы спросим себя об исключительных движениях, которые соответствуют, например, пересечению двух поверхностей $g = g_n$ и $g' = g_{n'}$, то получим для них, согласно (86) и (87),

$$g_n = nh = 2\pi \sqrt{\frac{Lu'}{J-L}} \quad \text{и} \quad g'_{n'} = n'h = 2\pi \sqrt{\frac{Jv'}{J-L}};$$

отсюда, с учетом (82) и (83), получим

$$\alpha^2 + \beta^2 = \left(\frac{n'h}{2\pi J}\right)^2 \quad \text{и} \quad \gamma^2 = \left(\frac{nh}{2\pi L}\right)^2 \quad (88)$$

угловую скорость получим

$$\omega^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{n'^2}{J^2} + \frac{n^2}{L^2}\right) \quad (89)$$

— соотношение, которое уже было сообщено г-ном Г. Рубенсом ¹⁰. Для трех неравных моментов инерции не существует других постоянных вращений, кроме тех, которые соответствуют трем главным осям инерции.

§ 16

В заключение мы рассмотрим бессильное движение материальной точки m внутри *некоторой пустой сферической области* с неизменными упругими стенками из-за его значения для термодинамики идеальных газов, в частности также для энтропийной константы и начала отсчета энергии одноатомного газа. Траектория точки зигзагообразна; она состоит из некоторого бесконечно большого числа одинаковых прямолинейных отрезков, «длин свободного пробега», которые лежат в некоторой плоскости, проходящей через центр сферы. Так как ориентация этой плоскости не оказывает никакого влияния на вероятность состояния, то это приводит к ограничению движения в одной определенной плоскости и связанной с этим потерей одной степени свободы без упрощения в системе элементарных областей фазового пространства. Из трех существующих первоначально степеней свободы здесь, таким образом, также две когерентны между собой.

Мы решаем поэтому сначала соответствующую плоскую задачу: бессильное движение материальной точки внутри некоторого *круга* с радиусом R . Пусть $r (> 0)$ и χ (от 0 до 2π) — обе полярные координаты

¹⁰ H. Rubens, G. Hettner. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1916, 181; Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1916, 18, 166.

материальной точки и

$$\rho = m\dot{r}, \quad \zeta = mr^2\dot{\chi}$$

— соответствующие импульсы, когда интегральные константы движения таковы: во-первых, энергия

$$u = \frac{1}{2m} \left(\rho^2 + \frac{\zeta^2}{r^2} \right); \quad (90)$$

во-вторых, момент импульса

$$v = \zeta. \quad (91)$$

Сингулярности фазового пространства характеризуются двумя граничными случаями: во-первых, когда материальная точка движется вдоль периферии круга, $r_{\min} = r_{\max} = R$, т. е. $\rho = 0$, или, согласно (90) и (91), $v^2 = 2mR^2u$; во-вторых, когда материальная точка проходит через центр круга, $r_{\min} = 0$, т. е. $v = \zeta = 0$.

Это, таким образом, граничные поверхности $g = 0$ и $g' = 0$. Ниже мы рассмотрим, в соответствии с § 4, только положительные v .

Для элемента фазового пространства мы получим опять (25а), и если мы в качестве переменной интегрирования введем u вместо ρ из (90), то получим

$$dG = du dv \iint dr d\chi \frac{m}{\rho}.$$

Затем следует провести интегрирование по χ от 0 до 2π , по r от $r_{\min}$ до R (при постоянных u и v), что дает

$$dG = \frac{2\pi}{u} \sqrt{2mR^2u - v^2} du dv, \quad (91a)$$

причем следует принять во внимание, что каждому значению r , v , u отвечают два значения ρ и, следовательно, две фазовые точки.

Чтобы теперь dG представить в форме $dgdg'$ и одновременно удовлетворить граничным условиям для g и g' , напомним последнее уравнение в форме

$$dG = 2\pi du' dv = dgdg', \quad (92)$$

выбрав v и u' в качестве независимых переменных, и вследствие того, что положим

$$u' = 2 \sqrt{2mR^2u - v^2} - 2v \arccos \frac{v}{R \sqrt{2mu}}. \quad (93)$$

Граничные условия тогда также выполняются, если мы примем g пропорциональной u' и g' пропорциональной v одновременно с требованием, чтобы арккосинус лежал между 0 и $\pi/2$, и дело только в том, чтобы найти коэффициенты пропорциональности. Они получаются для каждой величины в отдельности, если свободу движения системы соответственно ограничить предельными случаями.

В первом случае (движение в круге) g и $u' = 0$ и

$$dg' = \iint d\chi d\xi = 2\pi dv;$$

следовательно,

$$g' = 2\pi v. \quad (94)$$

Во втором случае (движение по радиусу) g' и $v = 0$ и

$$dg = \iint dr d\rho = R \sqrt{\frac{2m}{u}} du,$$

причем следует заметить, что каждому значению u отвечают два противоположных по знаку значения скорости, т. е. две различные фазовые точки. Поскольку теперь в этом случае, согласно (93),

$$u' = 2R \sqrt{2mu}, \quad du' = R \sqrt{\frac{2m}{u}} du,$$

то

$$dg = du', \quad g = u' \quad (95)$$

и для этих значений g и g' соотношение (92) удовлетворяется и в общем случае.

Мы имеем, таким образом, для квантования фазового пространства

$$g_n = u'_n = nh \quad \text{и} \quad g'_{n'} = 2\pi v_{n'} = n'h. \quad (96)$$

Чтобы осмыслить эти соотношения, мы представим, что входящий в (93) арккосинус, который мы положим равным α , не что иное, как половина угла раствора кругового сектора, ограниченного отрезками длины свободного пробега материальной точки. Для кругового движения $\alpha = 0$, для радиального движения $\alpha = \pi/2$. Исключительные движения, обусловленные квантовой структурой фазового пространства, определяются тем, что для какой-нибудь пары целых чисел n и n' вычисляются соответствующая длина свободного пробега $2R \sin \alpha$ и относящаяся к ним скорость q . Имея в виду, что

$$u = \frac{m}{2} q^2 \quad \text{и} \quad v = mqR \cos \alpha, \quad (97)$$

получают из (93) и (96) примечательное уравнение

$$\operatorname{tg} \alpha - \alpha = \frac{n}{n'} \pi. \quad (98)$$

Отсюда вычисляется значение α однозначно и независимо от кванта действия h , и тогда

$$q = \frac{n'h}{2\pi m R \cos \alpha}. \quad (99)$$

Подробности можно извлечь непосредственно из уравнений. Теперь нетрудно также решить пространственную задачу о бессиловом движении

материальной точки в *полном шаре* радиуса R . Для этой цели мы должны воспользоваться в точности тем же методом, который был применен выше в § 13, опустив лишь член с потенциальной энергией $f(r)$, и получим тогда, так же как и в (54),

$$dG = dg \, dg'^2, \quad .$$

причем теперь g и g' даются (94) и (95). Таким образом, достигается также квантование фазового пространства для пространственного движения с тремя степенями свободы.

Применение полученных здесь результатов к термодинамике идеальных газов было бы выходом за рамки настоящей статьи, поскольку его нельзя провести вполне общим образом без выдвижения некоторой особой гипотезы о законе, в соответствии с которым распределяются внутри некоторой элементарной области фазового пространства фазовые точки достаточно большого числа аналогичных взаимно независимых систем, в частности гипотезы о фундаментальной проблеме, особенно обострившейся в последнее время, могут ли фазовые точки заполнять также и внутренность элементарной области или же они концентрируются только на ее границах. Действительно, в зависимости от ответа на этот вопрос могут оказаться различными выражения для энтропии и для начала отсчета энергии в случае, если они существуют. Но для меня было важно сделать содержание настоящей статьи, исследование физической структуры фазового пространства, совершенно независимым от гипотезы подобного рода. Возможно, и, я думаю, весьма вероятно, что форма предложенной здесь теории будет еще некоторым образом улучшена, но ее основы я считаю твердо и надолго установленными.

Надеюсь, что о дальнейших результатах я смогу кое-что сообщить в ближайшее время.

О ПРИРОДЕ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ *

Как известно, введя понятие лучистой энтропии¹, В. Вин тем самым положил начало более глубокому пониманию специфических свойств теплового излучения. Затем, основываясь на особом виде закона излучения и исходя из открытой Л. Больцманом взаимосвязи между энтропией и вероятностью, А. Эйнштейн вычислил величину флуктуаций лучистой энергии определенной частоты и температуры, содержащейся в определенном объеме пространства². Полученное им выражение было позднее обобщено М. Лауэ³ путем чисто статистического рассмотрения, избегающего использования понятия температуры, на стационарно колеблющееся с определенной частотой образование, обладающее произвольно большим числом степеней свободы.

В соответствии, с этим если E — энергия образования в какой-либо момент времени, $\bar{E}$ — ее среднее во времени значение, ν — частота, h — квант действия, N — число степеней свободы, то среднее значение квадрата флуктуаций энергии

$$Q = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = h\nu\bar{E} + \frac{\bar{E}^2}{N}. \quad (1)$$

Для линейного осциллятора $N = 1$, для линейно-поляризованного параллельного пучка лучей с углом раствора $\Delta\Omega$, поперечным сечением f , длиной l и со спектральной шириной $\Delta\nu$:

$$N = \frac{\nu^2 \Delta\nu}{c^3} \Delta\Omega f l, \quad (2)$$

для излучения внутри полости, объем которой V ,

$$N = \frac{8\pi\nu^2 \Delta\nu}{c^3} V. \quad (3)$$

С приведенным в выражении (1) законом³ флуктуации энергии Эйнштейн в другом месте связал свой вывод о том, что классическая волновая

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1924, 73, 272—288. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *W. Wien. Wied. Ann.*, 1894, 52, 132.

² *A. Einstein. Phys. Z.*, 1909, 10, 185, 817.

³ *M. V. Laue. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1915, 17, 198.

теория света с ним несовместима, потому что классическая теория была бы в состоянии представить в формуле (1) только второй, по отношению к $\bar{E}$ квадратичный член, но никак не первый, линейный член. Это заключение получает еще одно подтверждение благодаря исследованию Г. А. Лоренца, который непосредственно вычислил флуктуации энергии для излучения, содержащегося в определенном объеме внутри полости, обусловленные интерференцией всех отдельных периодических цугов волн. Для квадрата флуктуации Q Лоренц ⁴ нашел точное выражение $\bar{E}^2/N$ со значением (3) для N . Благодаря этому мнение о несовместимости классической теории распространения света с требованиями квантовой теории еще более укрепилось, и, во всяком случае, в настоящее время оно широко распространено.

И все же этот вопрос я еще никоим образом не считал решенным окончательно. Прежде всего, что касается расчета Лоренца, то его результат тесно связан с предположением, что отдельные периодические цуги волн (из которых, как это можно себе представлять, состоит излучение внутри полости) не зависят друг от друга в статистическом смысле. Поэтому, чтобы выяснить значение этого предположения, А. Эйнштейн выдвинул и обосновал утверждение ⁵, что согласно волновой теории коэффициенты ряда Фурье, представляющего одну компоненту вектора излучения ⁶ стационарного естественного излучения, являются статистически независимыми друг от друга. Вследствие этого возникла дискуссия с М. Лауэ, защищавшим иное мнение ⁷. Полная ясность в этом вопросе, по моему мнению, до сих пор еще не достигнута. В частности, мне кажется, что сделанное А. Эйнштейном при доказательстве его утверждения предположение о том, что согласно классической волновой теории стационарное монохроматическое тепловое излучение можно представлять себе возникающим путем суперпозиции бесконечно многих независимо друг от друга возникших излучений, еще нуждается в более тщательной проверке.

Не обсуждая здесь этот вопрос подробнее, я хотел бы ограничиться в данной статье тем, что для частного случая одной-единственной степени свободы ($N = 1$), во-первых, вывести статистический закон образования, которому должны подчиняться упомянутые коэффициенты Фурье, если величина среднего квадрата флуктуаций энергии должна удовлетворять требованиям квантовой теории, совершенно независимо от вопроса о физическом происхождении излучения, и, во-вторых, действительно указать ряд Фурье, подчиняющийся этому закону образования.

⁴ H. A. Lorentz. Les Théories statistiques en Thermodynamique. Leipzig, 1916, S. 114..

⁵ A. Einstein, L. Hopf. Ann. Phys., 1910, 33, 1096; 1915, 47, 879.

⁶ Под вектором излучения здесь и ниже всюду понимается вектор электрической напряженности для излучения. (Прим. перев.)

⁷ M. Laue. Ann. Phys., 1915, 47, 853; 1915, 48, 668.

I

Ряд Фурье вектора излучения стационарного естественного монохроматического излучения, обладающего одной-единственной степенью свободы (можно представить себе, например, колебания линейного осциллятора с определенной собственной частотой), пригодный для интервала времени $0 < t < \mathfrak{T}$, можно записать в виде

$$\mathfrak{E} = \sum_n \left(A_n \cos \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} \right), \quad (4)$$

или

$$\mathfrak{E} = \sum_n C_n \cos \left(\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + \theta_n \right), \quad (5)$$

где

$$A_n = C_n \cos \theta_n, \quad B_n = -C_n \sin \theta_n, \quad C_n > 0. \quad (5a)$$

Здесь $\mathfrak{T}$ обозначает произвольно выбранный чрезвычайно большой момент времени, и в соответствии с этим порядковые числа n чрезвычайно велики. Однако коэффициенты C_n заметно отличаются от нуля только для таких порядковых чисел n , которые удовлетворяют условию

$$\left| \frac{n - n_0}{n_0} \right| \ll 1, \quad (6)$$

где

$$\frac{n_0}{\mathfrak{T}} = \nu \quad (7)$$

— частота монохроматического излучения.

Энергия излучения E как «медленно изменяющаяся» функция времени t получится, если вычислить среднее значение $\mathfrak{E}^2$ для промежутка времени, большого по сравнению со временем одного колебания, но малого по сравнению со временем одной флуктуации⁸, и эту величину умножить на соответствующую постоянную K . Это дает

$$E = K \frac{a_0}{2} + K \sum_m \left(a_m \cos \frac{2\pi m t}{\mathfrak{T}} + b_m \sin \frac{2\pi m t}{\mathfrak{T}} \right), \quad (8)$$

где

$$a_0 = \sum_n C_n^2 = \sum_n (A_n^2 + B_n^2) \quad (9)$$

и

$$a_m = \sum_n C_{n+m} C_n \cos (\theta_{n+m} - \theta_n) = \sum_n (A_{n+m} A_n + B_{n+m} B_n), \quad (10)$$

$$b_m = - \sum_n C_{n+m} C_n \sin (\theta_{n+m} - \theta_n) = - \sum_n (A_{n+m} B_n - A_n B_{n+m}).$$

⁸ М. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 81, Gl. (8); Ann. Phys., 1902, 7, 395.

Порядковые числа m положительны, причем для всех рассматриваемых при суммировании членов

$$1 \ll m \ll n. \quad (11)$$

Первое неравенство имеет место, потому что излучение стационарно, второе — потому что флуктуации энергии E происходят медленно по сравнению с колебаниями вектора $\mathfrak{E}$.

Из (8) и (9) сразу получается для E усредненное во времени значение в интервале от $t = 0$ до $t = \mathfrak{T}$ в виде

$$\bar{E} = K \frac{a_0}{2} = \frac{K}{2} \sum_n C_n^2 \quad (12)$$

и из (8) — средний квадрат флуктуации энергии

$$Q = \overline{(E - \bar{E})^2} = \frac{K^2}{2} \sum_n (a_m^2 + b_m^2), \quad (13)$$

где, в соответствии с (10),

$$a_m^2 + b_m^2 = \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2 + 2 \sum_{n'} \sum_n C_{n'+m} C_{n'} C_{n+m} C_n \times \\ \times \cos(\theta_{n'+m} - \theta_{n'} - \theta_{n+m} + \theta_n), \quad (14)$$

если $n' > n$.

Значит, если подставить

$$n' - n = q > 1, \quad (15)$$

то получим

$$a_m^2 + b_m^2 = \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2 + 2 \sum_q \sum_n C_{n+q+m} C_{n+q} C_{n+m} C_n \times \\ \times \cos(\theta_{n+q+m} - \theta_{n+q} - \theta_{n+m} + \theta_n). \quad (16)$$

Подставив это в (13), получим для квадрата флуктуации выражение вида

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (16a)$$

где Q_1 происходило бы от простого суммирования по n , а Q_2 — от двойного суммирования по n и q . Для первого члена Q_1 , учитывая (13) и (16), мы получаем

$$Q_1 = \frac{K^2}{2} \sum_m \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2$$

и, если подставить $n + m = n_1$,

$$Q_1 = \frac{K^2}{2} \sum_{n_1} \sum_n C_{n_1}^2 C_n^2.$$

В эту двойную сумму входят все комбинации порядковых чисел n_1 и n , для которых $n_1 > n$. Если это ограничение снять, то суммирование даст удвоенную величину, ибо оно проводится теперь совершенно симметрично относительно n_1 и n , и мы получаем

$$Q_1 = \frac{K^2}{4} \sum_{n_1} \sum_n C_{n_1}^2 C_n^2 = \frac{K^2}{4} \sum_{n_1} C_{n_1}^2 \cdot \sum_n C_n^2$$

и, согласно (12),

$$Q_1 = \bar{E}^2. \quad (17)$$

Сравнение с (1) показывает, так как здесь $N = 1$, что Q_1 представляет выражение для квадрата флуктуации, даваемое классической статистикой. Отсюда следует, что второе слагаемое представляет собой требуемое квантовой теорией дополнение; значит,

$$Q_2 = h\nu \bar{E}, \quad (18)$$

или, если мы подставим значение Q_2 из (13) и (16), а $\bar{E}$ из (12), то

$$K \sum_m \sum_q \sum_n C_{n+q+m} C_{n+q} C_{n+m} C_n \times \\ \times \cos(\theta_{n+q+m} - \theta_{n+q} - \theta_{n+m} + \theta_n) = \frac{h\nu}{2} \sum_n C_n^2. \quad (19)$$

Это и есть, следовательно, искомое условие, которому должны подчиняться коэффициенты C_n и θ_n , соответственно A_n и B_n , если ряд Фурье (4), соответственно (5), должен представлять вектор излучения естественного стационарного монохроматического излучения, обладающего одной-единственной степенью свободы. Этому условию можно придать несколько отличную форму, основанную на том, что рассматриваются не различные порядковые числа для одного-единственного излучения (одного-единственного осциллятора), но одно вполне определенное, произвольно взятое порядковое число n для большого числа одинаковых, друг от друга независимых излучений и получается среднее значение путем усреднения по всем излучениям. Тогда закон гласит:

$$K \sum_m \sum_q \overline{C_{n+m+q} C_{n+q} C_{n+m} C_n \cos(\theta_{n+m+q} - \theta_{n+q} - \theta_{n+m} + \theta_n)} = \frac{h\nu}{2} \bar{C}_n^2. \quad (19a)$$

II

Теперь надо указать выражение для вектора излучения $\mathcal{E}$ как функции от времени t ($0 < t < \mathfrak{T}$), которое действительно удовлетворяет условиям естественного стационарного монохроматического излучения с одной-единственной степенью свободы для частоты $\nu = n_0/\mathfrak{T}$. С этой целью будем считать $\mathcal{E}$ образованным путем суперпозиции большого числа P систем чистых синусоидальных колебаний с одинаковой ампли-

тудой C и со значительно отличающимися порядковыми числами $n_1, n_2, \dots, n_P$, причем каждая система в определенные моменты времени $t_1, t_2, \dots, t_P$ внезапно включается и по прошествии для всех систем одинакового промежутка времени τ также внезапно гаснет. При этом числа $n_1, n_2, \dots$, так же как и моменты времени $t_1, t_2, \dots$, должны быть совершенно независимы друг от друга. Все же первые, хотя их разности и являются большими числами, вследствие монохроматичности излучения удовлетворяют неравенству (6), тогда как моменты времени $t_1, t_2, \dots$ распределены по интервалу времени от 0 до $\mathfrak{T}$ совершенно нерегулярно с определенной средней частотой. Мы можем их себе представлять в такой последовательности, что

$$0 < t_1 < t_2 < \dots < t_P < \mathfrak{T}. \quad (20)$$

Отношение

$$\frac{P}{\mathfrak{T}} = \varphi \quad (20a)$$

обозначает среднее число включаемых в единицу времени колебательных систем. Промежуток времени τ , или длительность одной отдельной системы волн, должен быть большим по сравнению со временем одного колебания, но малым по сравнению с $\mathfrak{T}$, так что

$$\frac{\mathfrak{T}}{n_0} \ll \frac{n_i - n_0}{n_0} \tau \ll \tau \ll \mathfrak{T}. \quad (21)$$

С учетом этих соотношений можно записать выражение для вектора излучения как функции от времени t :

$$\mathfrak{E} = \sum_{i=1}^P C \sin \frac{2\pi n_i}{\mathfrak{T}} (t - t_i) [t_i, t_i + \tau], \quad (22)$$

где символ $[t_i, t_i + \tau]$ обозначает такую прерывистую функцию, которая исчезает для всех значений $0 < t < t_i$ и $t_i + \tau < t < \mathfrak{T}$, а для всех значений $t_i < t < t_i + \tau$ равна единице. Случай, когда $t_i + \tau > \mathfrak{T}$, здесь не существен и не нуждается ни в каком специальном рассмотрении. Затем для энергии колебания E как для медленно изменяющейся функции времени, как и в предыдущем разделе, получается

$$E = K \sum_{i=1}^P \frac{C^2}{2} [t_i, t_i + \tau] + K \sum_{i=1}^P \sum_{k=1}^P C^2 \cos \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} [t_i, t_i + \tau] [t_k, t_k + \tau], \quad (23)$$

где $i < k$, т. е., согласно (20), $t_i < t_k$.

В случае, если $t_i + \tau < t_k$, то системы колебаний i и k не перекрываются друг с другом. Следовательно, тогда для всех моментов времени t последнее произведение в (23) равно нулю. В противоположном случае, когда $t_i + \tau > t_k$, оба цуга волн перекрываются друг с другом, и тогда

для всех моментов времени t

$$[t_i, t_i + \tau] [t_k, t_k + \tau] = [t_k, t_i + \tau]. \quad (24)$$

Поэтому, если ввести

$$t_k - t_i = t' > 0, \quad (25)$$

то можно вообще записать

$$E = \frac{K}{2} C^2 \sum_{i=1}^P [t_i, t_i + \tau] + KC^2 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \cos \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} [t_i + t', t_i + \tau]. \quad (26)$$

Отсюда для среднего значения E посредством интегрирования по t от 0 до $\mathfrak{L}$ и деления на $\mathfrak{L}$, так как

$$\int_0^{\mathfrak{L}} [t_i, t_i + \tau] dt = \tau, \quad (27)$$

в то время как второй член в (26), вследствие устанавливаемого уравнением (21) порядка величины $n_k - n_i$, не дает сколько-нибудь заметного вклада, получается выражение

$$\bar{E} = \frac{K}{2} C^2 P \frac{\tau}{\mathfrak{L}} = \frac{K}{2} \tau \varphi C^2. \quad (28)$$

Это выражение можно понимать так: энергия одной отдельной системы волн имеет величину $\frac{K}{2} C^2$ и в среднем одновременно имеет место суперпозиция φ систем волн. Их интерференции, влияние которых представлено посредством второго члена в (26), ничего не изменяют в величине среднего значения энергии E .

Для вычисления квадрата флуктуации энергии Q мы хотим, согласно (1), поступить следующим образом: с помощью (26) вычислить среднее значение E^2 и из него вычесть квадрат $\bar{E}$. Для этого нам надо, следовательно, возвести выражение (26) в квадрат, после чего мы получим, на основе рассуждений, подобных вышеприведенным,

$$E^2 = \frac{K^2}{4} C^4 \left\{ \sum_{i=1}^P [t_i, t_i + \tau] + 2 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} [t_i + t', t_i + \tau] \right\} + K^2 C^4 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \cos^2 \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} [t_i + t', t_i + \tau] + \dots,$$

где отброшенные члены содержат только первые степени косинуса и поэтому при последующем усреднении выпадут. Путем интегрирования по t от 0 до $\mathfrak{L}$ и последующего деления на $\mathfrak{L}$ получается

$$\bar{E}^2 = \frac{K^2}{4} C^4 \left\{ \frac{\tau}{\mathfrak{L}} P + 2 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau - t'}{\mathfrak{L}} \right\} + \frac{K^2}{2} C^4 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau - t'}{\mathfrak{L}}. \quad (29)$$

Чтобы вычислить появившиеся здесь двойные суммы, поменяем очередность суммирования и выясним прежде всего, каково число таких парных сочетаний систем волн, для которых промежутки во времени [между двумя системами] лежит в пределах от t' до $t' + \Delta t'$. Для какой-либо одной системы волн число систем волн, следующих за ней в обозначенном интервале времени, в среднем равно $\varphi \Delta t'$ независимо от t' , так как $t' \ll \mathfrak{Z}$. Следовательно, для всех P систем волн это число равно

$$P\varphi\Delta t' = \varphi^2\mathfrak{Z}\Delta t',$$

и мы получаем

$$\sum_{t'=0}^{\tau} \sum_{i=1}^P \frac{\tau - t'}{\mathfrak{Z}} = \sum_{t'=0}^{\tau} \varphi^2 (\tau - t') \Delta t' = \varphi^2 \int_0^{\tau} (\tau - t') dt' = \varphi^2 \frac{\tau^2}{2}. \quad (30)$$

Поэтому

$$\overline{E^2} = \frac{K^2}{4} C^4 \{\varphi\tau + \varphi^2\tau^2\} + \frac{K^2}{4} C^4 \varphi^2\tau^2. \quad (31)$$

Отсюда, согласно (28),

$$Q = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{K^2}{4} C^4 \varphi\tau + \frac{K^2}{4} C^4 \varphi^2\tau^2 \quad (32)$$

и после введения $\bar{E}$ вместо φ

$$Q = \frac{K}{2} C^2 \bar{E} + \bar{E}^2. \quad (33)$$

Сравнение с (1) выявляет полное совпадение с требованиями квантовой статистики, если положить

$$\frac{K}{2} C^2 = h\nu, \quad (34)$$

т. е. если принять, что энергия одного отдельного колебания равна одному кванту энергии. При этом предположении для произведения величин φ и τ получается соотношение

$$\varphi\tau = \frac{\bar{E}}{h\nu} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (35)$$

Это есть среднее число колебаний, содержащихся одновременно в излучении. Значит, оно имеет вполне определенную измеряемую величину, которая заранее не ограничена никакими пределами. Однако разделение обоих факторов φ и τ друг от друга здесь не представляется возможным, т. е. результат останется совершенно тем же, если частоту независимо друг от друга включаемых систем волн произвольно увеличить и одновременно длительность каждой отдельной системы волн в таком же соотношении уменьшить. Конечно, при этом надо оставаться в пределах, предписанных соотношениями между величинами (21).

III

Теперь еще остается формальная задача: представить рассмотренное в предыдущем разделе излучение в виде одного-единственного ряда Фурье и доказать совместимость последнего с законом флуктуаций (1). С этой целью одно из содержащихся в (22) отдельных колебаний разложим в ряд Фурье для $0 < t < \mathfrak{T}$:

$$C \sin \frac{2\pi n_i}{\mathfrak{T}} (t - t_i) [t_i, t_i + \tau] = \\ = \frac{C}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \sin \left\{ \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}} (t - t_i) - \lambda (n - n_i) \right\}, \quad (36)$$

где введено сокращение

$$\frac{\pi \tau}{\mathfrak{T}} = \lambda \ll 1. \quad (37)$$

Затем получим из (22) для вектора колебания $\mathfrak{E}$ ряд Фурье (4) с коэффициентами

$$A_n = -\frac{C}{\pi} \sum_{i=1}^P \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \sin \left\{ \frac{2\pi n t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda (n - n_i) \right\}, \\ B_n = \frac{C}{\pi} \sum_{i=1}^P \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cos \left\{ \frac{2\pi n t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda (n - n_i) \right\}. \quad (38)$$

Это дает для энергии E ряд Фурье (8), где, согласно (9),

$$a_0 = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n^2 + B_n^2) = \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \frac{\sin^2 \lambda (n - n_i)}{(n - n_i)^2} + \\ + \frac{2C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \frac{\sin \lambda (n - n_k)}{n - n_k} \cos \left\{ \frac{2\pi n t'}{\mathfrak{T}} - \lambda (n_k - n_i) \right\}, \quad (39)$$

если принять $k > i$ и t' снова определить посредством (25).

Теперь, с одной стороны, согласно (56), так как $\lambda \ll 1$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda (n - n_i)}{(n - n_i)^2} = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda n'}{n'^2} = \pi \lambda, \quad (40)$$

а с другой стороны, если подставить большое целое число (положительное или отрицательное) $n_k - n_i = \Delta$ и $n - n_k = n'$, то

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \frac{\sin \lambda (n - n_k)}{n - n_k} \cos \left\{ \frac{2\pi n t'}{\mathfrak{T}} - \lambda (n_k - n_i) \right\} = \\ = \sum_{n'=-\infty}^{n'=+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \frac{\sin \lambda (n' + \Delta)}{n' + \Delta} \cos \left\{ \frac{2\pi n' t'}{\mathfrak{T}} - \lambda \Delta + \frac{2\pi n_k t'}{\mathfrak{T}} \right\}$$

и, согласно (55), равно

$$\frac{\pi}{\Delta} \sin \Delta \left(\lambda - \frac{\pi t'}{\mathfrak{L}} \right) \cos \left\{ \frac{\pi t'}{\mathfrak{L}} (n_i + n_k) - \lambda \Delta \right\} [0, \tau],$$

где символ $[0, \tau]$ обозначает такую функцию от t' , которая для $0 < t' < \tau$ равна 1, но для всех других значений t' равна нулю.

Отсюда следует

$$a_0 = \frac{C^2}{\pi^2} \sum \pi \lambda + \frac{2C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\pi}{\Delta} \sin \frac{\pi \Delta}{\mathfrak{L}} (\tau - t') \cos \left\{ \frac{\pi t'}{\mathfrak{L}} (n_i + n_k) - \lambda \Delta \right\}. \quad (41)$$

Если заметить, что члены двойной суммы имеют переменные знаки и что знаменатель Δ , согласно (21), имеет весьма большую величину по сравнению с $1/\lambda$, то окажется, что двойная сумма исчезающе мала по сравнению с первой суммой, и тогда получится

$$a_0 = \frac{C^2}{\pi} P \lambda = C^2 \varphi \tau$$

и, согласно (12),

$$\bar{E} = \frac{K}{2} C^2 \varphi \tau,$$

что совпадает с (28).

Далее, согласно (10) и (38),

$$\begin{aligned} a_m &= \sum_n (A_{n+m} A_n + B_{n+m} B_n) = \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_i)}{n + m - n_i} \times \\ &\times \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{L}} + \lambda \right) + \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_k)}{n + m - n_k} \times \\ &\times \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (nt' + mt_k) + \lambda (m - \Delta) \right\}. \end{aligned} \quad (43)$$

В этом выражении для a_m вычислим поочередно оба члена, которые мы назовем a'_m и a''_m . Первый член a'_m имеет вид

$$\begin{aligned} a'_m &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{L}} + \lambda \right) \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m)}{n' + m} = \\ &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{L}} + \lambda \right) \pi \frac{\sin \lambda m}{m} = \frac{C^2}{\pi^2} \frac{\sin \lambda m}{m} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{L}} + \lambda \right). \end{aligned} \quad (44)$$

Другой член a''_m мы разложим на две части, в соответствии с комбинациями $i \leq k$. Если мы во второй части ($i > k$) повсюду поменяем индексы

i и k , то для a_m'' получится

$$a_m'' = \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_k)}{n + m - n_k} \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (nt' + mt_k) + \lambda (m - \Delta) \right\} + \\ + \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_k)}{n - n_k} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_i)}{n + m - n_i} \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (-nt' + mt_i) + \lambda (m + \Delta) \right\},$$

где теперь повсюду $i < k$.

Отсюда мы могли бы также написать

$$a_m'' = \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m - \Delta)}{n' + m - \Delta} \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n't' + n_it' + mt_k) + \right. \\ \left. + \lambda (m - \Delta) \right\} + \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m + \Delta)}{n' + m + \Delta} \times \\ \times \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n't' + n_it' - mt_i) - \lambda (m + \Delta) \right\} = \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \frac{\pi}{m - \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m - \Delta) \times \\ \times (\tau - t') \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m - \Delta) (\tau + t_i + t_k) + \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} [0, \tau] + \\ + \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \frac{\pi}{m + \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m + \Delta) (\tau - t') \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m + \Delta) (\tau + t_i + t_k) - \right. \\ \left. - \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} [0, \tau] = \frac{C^2}{\pi} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \left[\frac{1}{m - \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m - \Delta) (\tau - t') \times \right. \\ \times \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m - \Delta) (\tau + t_i + t_k) + \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} + \\ \left. + \frac{1}{m + \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m + \Delta) (\tau - t') \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m + \Delta) (\tau + t_i + t_k) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} \right]. \quad (45)$$

В соответствии со сказанным

$$a_m = a_m' + a_m''. \quad (46)$$

Совершенно точно таким же способом вычисляется коэффициент b_m исходя из (10) и (38). Также и b_m представляется в виде суммы двух членов

$$b_m = b_m' + b_m'', \quad (47)$$

причем, аналогично (44),

$$b_m' = \frac{C^2 \sin \lambda m}{\pi m} \sum_i \sin m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda \right) \quad (48)$$

и, аналогично (45),

$$b_m'' = \frac{C^2}{\pi} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \left[\frac{1}{m-\Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m-\Delta) (\tau-t') \sin \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m-\Delta) (\tau+t_i+t_k) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} - \frac{1}{m+\Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m+\Delta) (\tau-t') \times \right. \\ \left. \times \sin \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m+\Delta) (\tau+t_i+t_k) - \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} \right]. \quad (49)$$

Для квадрата флуктуации энергии Q получается, наконец, согласно (13), по (46) и (47):

$$Q = \frac{K^2}{2} \sum_{m=1}^{\infty} (a_m'^2 + b_m'^2) + \frac{K^2}{2} \sum_{m=1}^{\infty} (a_m''^2 + b_m''^2) = Q' + Q'', \quad (50)$$

причем мы учли, что суммирование произведений $a_m' a_m''$ и $b_m' b_m''$, вследствие их переменных знаков и вследствие больших значений знаменателей $m(m-\Delta)$ и $m(m+\Delta)$, не вносит никакого заметного вклада.

Первый член Q' , вычисленный с учетом (44) и (48), имеет вид

$$Q' = \frac{K^2 C^4}{2 \pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} P + \frac{K^2 C^4}{2 \pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} 2 \sum_{i < k} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} = \\ = \frac{K^2 C^4}{2 \pi^2} P \frac{\pi \lambda}{2} + \frac{K^2 C^4}{\pi^2} \sum_{i < k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}}. \quad (51)$$

Здесь

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} - \lambda^2 \right\}$$

и, согласно (56) и (37), равна

$$\frac{1}{2} \left\{ \pi \left(\lambda - \frac{\pi t'}{\mathfrak{T}} \right) [0, \tau] - \lambda^2 \right\} = \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{\tau-t'}{\mathfrak{T}} [0, \tau] - \frac{\tau^2}{\mathfrak{T}^2} \right\}; \quad (52)$$

следовательно,

$$\sum_i \sum_k \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} = \frac{\pi^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau-t'}{\mathfrak{T}} - \frac{P^2 \tau^2}{2 \mathfrak{T}^2} \right\}.$$

Это выражение, согласно (30), равно нулю. Поэтому от выражения (51) остается только первая часть:

$$Q' = \frac{K^2}{4} \cdot \frac{C^4}{\pi} P \lambda = \frac{K^2}{4} C^4 \varphi \tau. \quad (53)$$

Второй член Q'' , согласно (45) и (49), имеет величину

$$Q'' = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \left\{ \frac{\sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m - \Delta) (\tau - t')}{(m - \Delta)^2} + \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m + \Delta) (\tau - t')}{(m + \Delta)^2} \right\} =$$

$$= \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \sum_{m'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\mathfrak{L}} m' (\tau - t')}{m'^2} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\pi^2 (\tau - t')}{\mathfrak{L}}$$

и, с учетом (30),

$$Q'' = \frac{K^2 C^4}{4} \varphi^2 \tau^2. \quad (54)$$

Отсюда для квадрата флуктуации энергии Q из (50) снова получается прежнее значение (32) или (33). Тем самым доказано, что ряд Фурье (4) для напряженности электрического поля со значениями коэффициентов (38) действительно позволяет получить правильное значение среднего квадрата флуктуаций энергии, имеющих место при монохроматическом температурном излучении.

Примечание. В вышеуказанном расчете нашло себе повторное применение следующее тождество. Если $0 < \lambda < \pi/2$, то

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n}{n} \cdot \frac{\sin \lambda (n + p)}{n + p} \cos (\alpha n + \beta) = \frac{\pi}{p} \sin p \left(\lambda - \frac{|\alpha|}{2} \right) \cos \left(\beta - \frac{\alpha p}{2} \right) \quad (55)$$

или равно нулю в зависимости от того, лежит ли $|\alpha|$ между 0 и 2λ или между 2λ и π . При этом надо положить член $\left(\frac{\sin \lambda n}{n} \right)_{n=0} = \lambda$.

В частности, для $p = 0$ отсюда получится

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \lambda n}{n^2} \cos (\alpha n + \beta) = \pi \left(\lambda - \frac{|\alpha|}{2} \right) \cos \beta \quad (56)$$

или равно нулю.

Это утверждение проще всего доказать, если разложить в ряд Фурье такую функцию от α , которая имеет период 2π и в интервале от $-\pi$ до $+\pi$ тождественно принимает значение, приведенное в правой части уравнения.

IV

Несмотря на то, что, как здесь доказано, выражение (22) для [вектора излучения согласуется с квантовым законом (1) для флуктуаций энергии, все же оно еще далеко не соответствует соотношениям, имеющим место в естественном тепловом излучении, например электрической напряженности поля в монохроматическом бесконечно узком линейно-поляризованном пучке лучей, и именно по следующим причинам. Во-пер-

вых, согласование с требованиями квантовой теории относится только к среднему значению квадрата флуктуаций энергии, а не к статистике отдельных флуктуаций энергии. И, во-вторых, пучок лучей, к которому применима квантовая статистика, обладает не одной-единственной степенью свободы, но большим числом их. Это следует уже из того, что уравнения (2) и (3) имеют смысл только тогда, когда из них для N получается большое число. Ибо переменные, входящие в правую часть уравнения, изменяются непрерывно, тогда как N является целочисленным.

Значит, чтобы приблизиться к естественным соотношениям, надо подвергнуть рассмотрению вместо среднего квадрата флуктуаций отдельные флуктуации и, кроме того, надо распространить исследование на большое число степеней свободы. Надеюсь, что об обеих этих задачах я смогу вскоре кое-что сообщить в другом месте.

К ВОПРОСУ О КВАНТОВАНИИ ОДНОАТОМНОГО ГАЗА *

Несколько лет тому назад для квантовой статистики одноатомного газа мною была развита теория ¹, которая при достаточно низких температурах и больших плотностях ведет к некоторым явлениям вырождения. В основу этой теории была положена та формулировка квантовой гипотезы, согласно которой фазовое пространство физической системы повсюду непрерывно заполняется фазовыми точками, и только плотность этого пространственного распределения претерпевает скачок при переходе от одной фазовой ячейки к другой. С тех пор благодаря опытам Штерна и Герлаха ² непосредственно доказано, что при известных обстоятельствах в фазовом пространстве осуществляются только вполне определенные фазовые траектории. Поэтому больше нет надобности поддерживать названное прежнее предположение, и возникает вопрос, какой вид отныне должны иметь квантовая статистика и вытекающие из нее следствия. Исследованию этого вопроса посвящена нижеследующая статья. При этом появилась еще возможность обобщить по сравнению с предыдущим весь способ рассмотрения и одновременно упростить его.

§ 1

Термодинамическое поведение газа определяется выражением для свободной энергии как функции температуры T :

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где U — энергия газа в каком-нибудь состоянии, возможном согласно квантовой теории, и статистическая сумма Σ распространяется на все различные подобные состояния. Число всех различных возможных по квантовой теории состояний некоторой физической системы, обладающей f степенями свободы, равно числу различных элементарных областей, или фазовых ячеек, величиной h^f каждая, содержащихся в фазовом пространстве системы.

* *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, math.-phys. Kl., 1925, 49—57. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1916, 8 Juni.*

² *W. Gerlach, O. Stern. Z. Phys., 1922, 9, 349.*

Теперь, если x, y, z — прямоугольные координаты, u — кинетическая энергия, $d\Omega$ — бесконечно малый телесный угол по направлению скорости одной молекулы с массой m , то элементарная область фазового пространства газа, состоящего из N одинаковых молекул, равна

$$d\sigma = dx_1 dy_1 dz_1 \sqrt{2m^3 u_1} du_1 d\Omega_1 \dots dx_N dy_N dz_N \sqrt{2m^3 u_N} du_N d\Omega_N, \quad (2)$$

и энергия газа, пренебрегая потенциальной энергией, —

$$U = u_1 + u_2 + \dots + u_N, \quad (3)$$

причем можно представлять себе молекулы перенумерованными отдельно. Каждой фазовой точке соответствует определенное состояние газа. Но каждому определенному состоянию газа соответствует не одна определенная фазовая точка, но $N!$ точек, потому что вместе с состоянием газа не задаются также номера отдельных атомов, или же потому, что две фазовые точки, отличающиеся только тем, что два или больше атомов поменялись своими координатами и компонентами скоростей, означают одно и то же состояние газа. Точно так же каждая квантовая ячейка [квантовое состояние] представлена в фазовом пространстве посредством $N!$ конгруэнтных друг другу ячеек, которые я буду здесь называть для краткости первичными ячейками. Если только квантование вообще должно иметь физический смысл, то следует считать, что h^{3N} есть величина фазового объема не всех конгруэнтных друг другу $N!$ первичных ячеек, а фазового объема каждой в отдельности единственной первичной ячейки.

Если теперь мы рассмотрим все такие состояния газа, для которых энергия каждого атома заключена в пределах от нуля до определенного значения u , то число квантовых ячеек, охватывающих все эти состояния, равно

$$z = \frac{1}{h^{3N}} \cdot \frac{1}{N!} \int_0^u d\sigma, \quad (4)$$

где интегрирование элементов $d\sigma$ для каждого из N атомов простирается по всем положениям в объеме V , по всем направлениям внутри телесного угла 4π и по всем энергиям от 0 до u . Это дает, согласно (2), после применения формулы Стирлинга для $N!$

$$z = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{e}{N}\right)^N V^N \left(\frac{4\pi}{3}\right)^N (2mu)^{\frac{3N}{2}}. \quad (5)$$

Согласно определению статистической суммы, это число z равно количеству слагаемых в статистической сумме газа для рассматриваемой области состояний

$$\sum e^{-\frac{U}{kT}} = \sum_0^u e^{-\frac{u_1+u_2+\dots+u_N}{kT}} \quad (6)$$

Так как при суммировании все молекулы входят в выражение (6) одинаковым образом, то можно также написать

$$\sum_0^u e^{-\frac{u_1}{kT}} \sum_0^u e^{-\frac{u_2}{kT}} \dots \sum_0^u e^{-\frac{u_N}{kT}} = \left(\sum_0^u e^{-\frac{u}{kT}} \right)^N. \quad (7)$$

Сумму, стоящую справа, можно назвать статистической суммой отдельного атома, только находящегося не в пустом объеме, а в объеме V , заполненном газом, потому что количество членов этой суммы определяется не квантованием состояния одного-единственного атома в объеме V , а произведенным выше квантованием состояния всего газа. Если мы это количество назовем n , то для полного числа всех слагаемых статистической суммы газа получится величина n^N и, положив это число равным z , получим соотношение

$$u = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (8)$$

обуславливающее определенное квантование энергии одной молекулы. Ибо посредством подстановки значений $n = 1, 2, 3 \dots$ разграничиваются вполне определенные области энергии, каждая из которых содержит возможное квантованное значение энергии.

Теперь выясним вопрос, в каком же месте такой области расположена эта энергия. Заранее об этом ничего определенного сказать нельзя. Чтобы сохранить известную общность, положим для возможной квантованной энергии молекулы

$$u_n = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} (n - \alpha)^{2/3}, \quad (8a)$$

где α обозначает постоянную положительную правильную дробь. Тогда энергия n -й области энергии расположена в некотором месте между значениями, получающимися из (8) при $n = 1$ и при n^3 . В крайних случаях $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ это значение энергии совпадает с одной из обеих границ энергетической области; в первом случае — с нулевой энергией, так как u_1 отличается от нуля, во втором — без нулевой энергии, так как $u_1 = 0$.

Свободная энергия газа получается из (1), (6) и (7):

$$F = -kTN \ln \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{u_n}{kT}},$$

где u_n берется из уравнения (8a).

Если для сокращения положить

$$\frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} = \sigma, \quad (9)$$

³ Здесь индекс n в u_n относится теперь, естественно, не к номеру молекулы, а к номеру энергетической области.

то свободная энергия газа запишется в виде

$$F = -kTN \ln \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n-\alpha)^{2/3}}. \quad (10)$$

§ 2

Точно таким же образом рассматривается тот случай, когда газ состоит не из N одинаковых молекул, а из смеси $N, N', N'' \dots$ молекул различных видов. Тогда каждое состояние газа представляется $N!N'!N''! \dots$ различными точками фазового пространства и в соответствии с этим распадается на столько множителей, сколько имеется различных видов молекул. Для каждого вида молекул получается особое квантование по образцу (8), и свободная энергия газа просто равна сумме свободных энергий каждого газа в отдельности в том же самом объеме. В последующем мы ограничимся предположением о наличии одного-единственного вида молекул.

§ 3

Из свободной энергии газа получаются известным образом путем дифференцирования давление

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (11)$$

энтропия

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (12)$$

и энергия

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (13)$$

Если учесть, что функциональная зависимость свободной энергии от объема и температуры имеет вид

$$F = Tf(VT^{2/3}), \quad (14)$$

то оказывается справедливым следующее соотношение:

$$U = \frac{3}{2} pV. \quad (15)$$

§ 4

Если вместо массы молекулы m ввести молекулярный вес M и измерять молярный объем в литрах, то характерную для уравнения состояния газа величину σ в (9) можно записать в виде

$$\sigma = \frac{1,339}{MTv^{2/3}}. \quad (15a)$$

При обычных условиях это очень маленькая величина. Поэтому каждые два следующих друг за другом слагаемых в сумме (10) обычно отличаются одно от другого очень мало, и в первом приближении можно заменить сумму интегралом. При этом каждый член суммы умножается на dn , а переменная n непрерывно изменяется от 1 до ∞ .

Лучшее приближение можно получить, используя формулу для суммы Эйлера, согласно которой сумма заменяется названным интегралом плюс половина первого члена суммы, т. е.

$$\Sigma = \int_1^{\infty} e^{-\sigma(n-\alpha)^{2/3}} dn + \frac{1}{2} e^{-\sigma(1-\alpha)^{2/3}}. \quad (16)$$

Простой вывод этой формулы заключается в следующем. То, что сумма Σ больше интеграла, можно найти, сравнивая отдельные члены суммы для $n = 1, 2, 3 \dots$ с отдельными частичными интегралами в интервалах от 1 до 2, от 2 до 3, от 3 до 4 и т. д. То, что, с другой стороны, сумма Σ меньше, чем интеграл плюс первый член суммы, можно найти, сравнивая последующие члены суммы с теми же самыми частичными интегралами. Если теперь положить сумму Σ равной среднему арифметическому между большим и меньшим приближенными значениями, то получится формула Эйлера (16).

Интеграл справа равен

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_{\sigma(1-\alpha)^{2/3}}^{\infty} e^{-x} \sqrt{x} dx &= \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-x} \sqrt{x} dx - \int_0^{\sigma(1-\alpha)^{2/3}} e^{-x} \sqrt{x} dx \right\} = \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{2}{3} (1-\alpha) \sigma^{3/2} \right) = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} - 1 + \alpha; \end{aligned}$$

значит, для статистической суммы в соответствующем приближении имеем

$$\Sigma = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} + \alpha - \frac{1}{2} \quad (17)$$

и для свободной энергии газа, согласно (10), —

$$\begin{aligned} F &= -NkT \left\{ \ln \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} + \frac{4}{3} \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{\sigma^3}{\pi}} \right\} = \\ &= -NkT \left\{ \ln \frac{eV}{h^3 N} (2\pi mkT)^{3/2} + \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2} \right) h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2} eV} \right\}. \quad (18) \end{aligned}$$

Отсюда для давления p по (11) имеем

$$p = \frac{kTN}{V} \left\{ 1 - \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2} \right) h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2} eV} \right\} \quad (19)$$

и для энергии, согласно (15), —

$$U = \frac{3}{2} pV.$$

Для $\alpha = 1/2$ явления вырождения в рассматриваемом здесь приближении будут исчезающе малы, для $\alpha = 0$ (нулевая энергия) давление и энергия будут больше, чем для идеального состояния газа, для $\alpha = 1$ (нет никакой нулевой энергии) эти величины будут меньше, чем для идеального состояния, что легко понять.

Чтобы иметь более удобное представление о возможности осуществления отклонений от идеального поведения, можно ввести в поправочный член в (19) вместо объема V давление p , после чего мы получим в соответствующем приближении

$$p = \frac{kTN}{V} \left\{ 1 - \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2}\right) h^3 p}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} e} \right\}. \quad (19a)$$

Если давление p измерять в атмосферах и вместо массы молекулы m подставить молекулярный вес M , вместо объема V — молярный объем v в литрах, то уравнения состояния (19) и (19a) примут вид:

$$p = \frac{0,0821T}{v} \left\{ 1 - \frac{1,17 \left(\alpha - \frac{1}{2}\right)}{M^{3/2} v T^{3/2}} \right\} \quad (20)$$

и

$$p = \frac{0,0821}{v} \left\{ 1 - \frac{14,2 \left(\alpha - \frac{1}{2}\right) p}{M^{3/2} T^{5/2}} \right\}. \quad (21)$$

Хотя вырождение здесь и мало, но все же возможно, что при благоприятных условиях оно может быть измерено.

§ 5

Теперь рассмотрим также противоположный случай, когда постоянная σ в (10) обладает большим значением. Тогда в первом приближении свободная энергия будет равна

$$F = N (1 - \alpha)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} - NkT e^{-\sigma\beta}, \quad (22)$$

где положено

$$\beta = (2 - \alpha)^{2/3} - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (0,5874 < \beta < 1); \quad (23)$$

далее, давление, согласно (11),

$$p = \frac{h^2}{3m} \left(\frac{3}{4\pi e} \right)^{2/3} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \{ (1 - \alpha)^{2/3} + \beta e^{-\sigma\beta} \}, \quad (24)$$

энтропия, согласно (12),

$$S = Nk(1 + \beta\sigma) e^{-\beta\sigma} \quad (25)$$

и энергия, согласно (13),

$$U = \frac{Nh^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} \{ (1 - \alpha)^{2/3} + \beta e^{-\sigma\beta} \}. \quad (26)$$

Отсюда при $\sigma = \infty$ получаются нулевое давление и нулевая энергия, тогда как энтропия, в соответствии с тепловой теоремой Нернста, обращается в нуль.

§ 6

В вышеприведенном вычислении термодинамических функций газа имеется еще некоторый произвол, который здесь, ради полной ясности, должен подвергнуться обсуждению. А именно, при выводе уравнения (8), исходя из числа z членов статистической суммы газа, было сделано предположение, что в статистической сумме молекулы, находящейся в заполненном газом объеме V , каждое из n возможных значений энергии представляется одним-единственным членом суммы, или, другими словами, что n различных значений энергии одной молекулы, лежащих между 0 и u , входят в статистическую сумму все с одним и тем же статистическим весом 1. Тогда, действительно, получается соотношение (8) и отсюда n энергетических областей, которые и обуславливают квантование энергии одной молекулы в заполненном газом объеме V . Но если сделать более общее предположение, что в статистическую сумму одной молекулы, стоящую справа в уравнении (7), различные энергии входят с различными статистическими весами, то статистическая сумма газа вместо (7) будет иметь вид:

$$\sum e^{-\frac{U}{kT}} = \left(\sum_0^u p e^{-\frac{u}{kT}} \right)^N, \quad (27)$$

где в отдельных слагаемых под p надо понимать статистические веса $p_1, p_2, \dots, p_n$, под u — энергии $u_1, u_2, \dots, u_n$, лежащие между 0 и u . Тогда общее число z элементарных ячеек в фазовом пространстве газа уже не равно n^N , как выше, но, в более общем виде, равно

$$z = (p_1 + p_2 + \dots + p_n)^N \quad (28)$$

и отсюда, согласно (5),

$$p_1 + p_2 + \dots + p_n = \frac{1}{h^3} \frac{e}{N} V \frac{4}{3} \pi (2\pi m u)^{3/2}. \quad (29)$$

Благодаря этому соотношению в весьма общем виде выполняется условие того, что при высоких температурах статистическая сумма газа принимает известный вид суммы Штерна — Тетроде.

Если все p равны 1, то в результате снова получится прежнее уравнение для квантования (8); но все же заранее ничего определенного о значениях p сказать нельзя. В некоторой мере было бы разумно предположить

$$p_1 + p_2 + \dots + p_n = n^3, \quad (30)$$

ибо при таком предположении квантовые скачки скорости оказываются одинаковыми⁴, в то время как, согласно уравнению (8), квантовые скачки скорости для более высоких порядковых чисел n становятся все меньше. Поэтому нам хотелось бы произвести вычисления для этого случая еще несколько далее. Прежде всего из (29) получается

$$u = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} n^2 \quad (31)$$

и из (30)

$$p_n = n^3 - (n-1)^3 = 3n^2 - 3n + 1. \quad (32)$$

Соответственно таким же соображениям, на основании которых было получено вышеприведенное выражение (8а), мы получаем здесь для энергии n -го члена суммы выражение

$$u_n = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} (n - \alpha)^2 \quad (33)$$

и поэтому для свободной энергии из (1), (27) и (3) —

$$F = -kTN \ln \sum_{n=1}^{\infty} (3n^2 - 3n + 1) e^{-\sigma(n-\alpha)^2}, \quad (34)$$

где σ имеет такое же значение (9).

Сравнение этого выражения с (10) выявляет характерное различие по сравнению с тем, что получалось при наших первоначальных предположениях. Для исчезающе малых значений σ статистические суммы будут полностью идентичными, в соответствии с теорией Штерна — Тетроде. Для малых значений σ тем же способом, что и в § 4, получается для величины статистической суммы (34) вместо (17) выражение

$$\Sigma = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} + \frac{3}{\sigma} \left(\alpha - \frac{1}{2} \right), \quad (35)$$

откуда следует, что при использованном здесь соотношении (31) явления вырождения имеют тот же самый характер, что и при прежнем соотношении (8), но являются более значительными.

⁴ Поэтому я использовал также в работе, упомянутой во введении, уравнение (52).

§ 7

Некоторым образом близкой по своему методу, но совершенно отличной как по содержанию, так и по полученным результатам является представленная недавно А. Эйнштейном⁵ теория вырождения одноатомного газа. Характерно для этой теории следующее утверждение: наиболее вероятное распределение большого числа одинаковых молекул по большому числу одинаковых фазовых ячеек не является равномерным; при наиболее вероятном распределении чаще всего представлены те ячейки, в которых имеется наименьшее количество молекул, подобно тому, как при наименее вероятнейшем распределении энергии в системе линейных осцилляторов те из них, которые обладают меньшей энергией, встречаются чаще, чем те, которые обладают большей энергией. Этот своеобразный результат можно понять лишь тогда, если принять, что отдельные молекулы не являются статистически независимыми друг от друга в том смысле, что если распределять молекулы по ячейкам одну за другой, то вероятность того, что молекула попадает во вполне определенную ячейку, зависит от числа молекул, уже находящихся в этой ячейке.

Если эта гипотеза подтвердится, то вследствие этого станет необходимо коренное видоизменение наших привычных представлений о природе молекул, о характере взаимодействия между ними. Решающим в этом вопросе может быть, конечно, только опыт. В этом отношении рекомендуется сравнение формулы Эйнштейна⁶ для энергии при слабом вырождении

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT \left\{ 1 - 0,0318 h^3 \frac{N}{V} (2\pi m kT)^{-3/2} \right\}$$

с формулой, вытекающей из вышеприведенных уравнений (15) и (19):

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT \left\{ 1 - \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2} \right) h^3 N}{(2\pi m kT)^{3/2} eV} \right\}.$$

Различие проявляется только в числовом множителе во втором члене. Оно наибольшее, если положить $\alpha = 0$, т. е. если допустить большую нулевую энергию. Оно совсем исчезает, если положить

$$\alpha = \frac{1}{2} + 0,0318e = 0,586.$$

Дальнейшие подробности можно получить только после более детального исследования.

⁵ А. Einstein. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1924, 261.

⁶ Там же, уравнение (22a).

ФИЗИЧЕСКАЯ РЕАЛЬНОСТЬ СВЕТОВЫХ КВАНТОВ*

Уважаемые дамы и господа!

Всем вам известно, что теоретическая физика, которая на протяжении двух столетий развивалась по единой восходящей линии и еще прошлому поколению казалась близкой к своему окончательному завершению, в настоящее время переживает чрезвычайно серьезный и чреватый последствиями кризис. Речь идет не о том, что будто бы ее основные принципы оказались под вопросом. Ибо как раз ее самые общие и самые простые законы, такие, как принцип сохранения энергии, начала термодинамики, основные уравнения электромагнитного поля, до сих пор успешно выдерживали даже самые рискованные пробные нагрузки и продолжают, как и прежде, пролагать путь вперед дальнейшему исследованию. Поэтому было бы совершенно неверно говорить о крушении науки. Но наши представления о процессах, к которым эти принципы применяются, в новейшее время основательно пошатнулись. Многие понятия, которые мы должны были бы считать самыми простыми и самыми наглядными из всех, какие только могут быть в мире, оказались неясными, расплывчатыми и даже противоречивыми. И есть уверенность в том, что во многих отношениях нам следовало бы начинать непосредственно с самого начала, если только мы не хотим потерять из виду важнейшую предпосылку физического исследования — совместимость различных физических законов друг с другом.

Ни один процесс, протекающий в природе, как дилетанту, так и исследователю не представляется более простым и более наглядным, чем движение материального тела, например пули, и эти простота и наглядность полностью соответствуют простоте известных до сих пор законов, управляющих процессами движения. Не удивительно, что еще издревле, начиная с времен греческих философов, [люди] пытались свести все физические процессы к движениям материальных тел, и что впоследствии это стремление еще более усилилось в результате замечательных открытий Галилея, Кеплера, Ньютона.

Сегодня нам точно известно, что законы механики являются приближенными. Здесь я имею в виду не поправки, которые внесла теория относительности, ибо последняя, оказавшая также фундаментальное влияние на наши представления, означает все же в конечном счете вовсе не услож-

* *M. Planck. J. Frankl. Inst.*, 1927, 204, 13—18. Сообщение в институте Франклина в Филадельфии, сделанное 18 мая 1927 г. Перевод Р. Б. Сегалю.

нение, а, наоборот, упрощение и облагораживание классической механики. В настоящем нашем сообщении речь идет о чем-то совсем другом, более необычном. А именно, опыт вынудил нас прийти к неизбежному заключению, что не только законы механики, но даже основное понятие механики — материальная точка — не является элементарным, и при некоторых обстоятельствах, при сильно искривленном движении, прямо-таки просто теряет свой смысл. Для движущейся подобным образом точечной массы, например электрона, не имеет никакого смысла говорить об определенном месте, в котором находится электрон к определенному моменту времени. Чем сильнее искривляется траектория, тем более размазанным кажется положение электрона, оно становится нечетким и расплывшимся, так сказать, в окружающем пространстве, подобно тому, как луч света, падающий на край экрана, не идет дальше в одном-единственном направлении, а, преломляясь и расщепляясь, расходится по всем направлениям. Следовательно, если электрон совершает периодическое или квазипериодическое движение и его траектория занимает очень малое пространство, как в атомной модели Бора, то электрон во всякое мгновение распространяется некоторым образом по всей своей траектории, а процессы движения гораздо больше схожи с колебаниями непрерывной стоячей волны, чем с колебаниями точечного маятника.

Так корпускулярная механика растворяется в волновой механике, законы которой, хотя еще и не исследованы во всех подробностях, но все же благодаря идеям, введенным в науку Л. де Бройлем и Э. Шредингером, уже сегодня покоятся на прочном фундаменте. Мы должны им доверять с тем большей уверенностью, что в своих выводах они полностью согласуются с математически сформулированными постулатами, которые были введены в квантовую механику уже ранее В. Гейзенбергом исключительно на основе опытных фактов.

Если, таким образом, открывается перспектива того, что постепенно можно будет более глубоко заглянуть в истинную сущность механической энергии, то дорога к пониманию сущности электромагнитной энергии излучения к настоящему времени кажется еще полностью закрытой. Здесь мы являемся очевидцами развития, в известном смысле прямо противоположного тому, которое претерпели корпускулярные движения. В то время как корпускулярные кванты, как мы видели, при сильно искривленных движениях расширяются во все стороны в пространстве и расплываются в волновую структуру, лучистая энергия, распространяющаяся со скоростью света в чистом вакууме, при высоких частотах, наоборот, как будто сжимается в объеме и концентрируется в отдельных точках пространства, которые движутся подобно частицам и поэтому названы квантами света.

Это последнее обстоятельство должно показаться с первого взгляда еще более непонятным, чем расплывание материальной точки. Ибо при корпускулярных движениях мы имеем дело с материей, соответственно с электрическим зарядом, которые заключают в себе еще так много таинственного, что с ними должны быть связаны многие другие загадки, решение кото-

рых получится тогда, когда удастся достаточно приподнять покров с этой первой тайны. Но законы распространения лучистой энергии в чистом вакууме после блестящих успехов максвелловской теории нам следовало бы считать известными полностью, вплоть до отдельных деталей. Ведь чистый вакуум не скрывает в себе ничего загадочного, никакой материи, никакого электрического заряда, он служит только носителем электромагнитного поля. И законы этого поля с полнотой и точностью, устоявшими даже против тончайших интерференционных измерений, представляются уравнениями, которым [понятие] о скоплении квантованной энергии совершенно чуждо. Ибо величина элементарного кванта действия не играет в уравнениях Максвелла никакой роли. Вообще было бы совершенно невозможно, как это следует уже из анализа размерностей, ввести квант действия в уравнения Максвелла, не вводя при этом еще другую постоянную.

Значит, как раз в том месте, где взаимосвязи казались наиболее простыми и где мы, в соответствии со всем предыдущим опытом, имели право чувствовать себя ближе всего к окончательному пониманию природы [вещей], мы столкнулись с совершенно неожиданной непонятной загадкой. Все снова и снова возникает вопрос: действительно ли надо считать световые кванты реально существующими или все же еще имеется в конце концов способ, позволяющий учитывать их таким образом, чтобы сохранить справедливость классической электродинамики Максвелла. Многократно предпринимались попытки разрешения этого вопроса; еще и сегодня время от времени вспыхивает спор. Уделим ему здесь немного внимания.

Заранее ясно, что решение может быть найдено только при полнейшем учете опытных фактов. Так как мы наблюдаем всегда в конечном счете только действия электромагнитного поля на материю, а именно на измерительные инструменты, но никогда не наблюдаем электромагнитное поле само, то, пожалуй, могло бы на первый взгляд показаться перспективным ограничить роль световых квантов исключительно взаимодействием между излучением и материей, т. е. процессами эмиссии и абсорбции, а для процесса распространения в чистом вакууме [их значение] отрицать. Тогда можно было бы сохранить все классические законы для излучения энергии в вакууме.

Но более близкое рассмотрение покажет, что этот путь не ведет к цели, если только вообще мы хотим придерживаться хорошо проверенных основных принципов физики. Прежде всего нельзя сомневаться, что лучистой энергии в чистом вакууме как таковой надо приписать физическую реальность. Это следует из первого начала теории тепла, принципа сохранения энергии, если его применить к [явлениям] эмиссии и абсорбции лучистой теплоты. Но тепловой луч не только обладает определенной энергией, согласно первому началу, он еще, согласно второму началу, принципу возрастания энтропии, обладает определенной энтропией. Ибо если бы не содержалось энтропии, то она не могла бы увеличиваться. Поэтому мы поневоле вынуждены приписать энтропии, так же как и энергии, самостоятельное, не зависящее от какого-либо вещества, существование, при-

чем ничего не меняет то обстоятельство, что мы, чтобы вычислить величину энтропии, должны измерить температуру материального тела, находящегося в стационарном энергетическом равновесии с тепловым излучением.

Если мы, далее, хотим придерживаться введенного Л. Больцманом соотношения между энтропией и вероятностью, без которого кажется невозможным понимание содержания второго начала, то отсюда получаются законы для временных и пространственных флуктуаций энергии в тепловом луче, имеющем определенную температуру.

Если мы теперь закон для флуктуации энергии, полученный путем измерения энтропии излучения, сравним с законом флуктуаций, требуемым классической теорией, то окажется, что кроме флуктуаций, требуемых последним законом, имеются еще новые, совсем другого рода флуктуации, статистика которых может быть объяснена только существованием дискретных атомов энергии, величина которых равна энергии световых квантов. Ибо флуктуации при низких температурах и для коротких волн много больше, чем те, которые могла бы объяснить классическая теория.

Во всем этом рассуждении взаимодействие между излучением и веществом не играет никакой роли. Поэтому мы не можем не приписать световым квантам в чистом вакууме реальное физическое существование. Это было сделано уже в 1909 г. А. Эйнштейном. Но, с другой стороны, все же мы не должны были бы рассматривать световые кванты независимыми друг от друга. Ибо тогда мы получили бы только второй вид флуктуаций энергии, но не было бы флуктуаций, обусловленных классической теорией и преобладающих при высоких температурах и длинных волнах, которые все же требуются, установленным путем измерений законом излучения.

Здесь зияет та самая брешь, которая, по моему мнению, глубже всего раскалывает здание квантовой теории и которая не заполняется никакими новейшими успехами. Нет сомнения в том, что статистическая взаимозависимость между световыми квантами связана с интерференционными явлениями когерентных световых лучей. Т. е. можно было бы представлять себе дело хотя бы так, что каждый световой квант несет с собой некоторого рода отпечаток своего происхождения, и что два световых кванта одинакового происхождения при встрече могли бы интерферировать друг с другом. Но трудность тем самым не преодолевалась бы. Ибо вероятность встречи при малых интенсивностях света становится слишком мала, чтобы объяснить интерференционные явления, фактически имеющие место. Напротив, уравнения поля Максвелла, не имеющие ничего общего с квантами света, совершенно точно объясняют интерференционные явления, по-видимому, вплоть до малейших интенсивностей света.

Поэтому нам представляется невозможным считать световые кванты сконцентрированными в отдельных точках пространства. Напротив, от каждого светового кванта распространяется действие некоторого рода на расстояние, и именно не только на расстояние в пространстве, но и на расстояние во времени, ибо, согласно теории относительности, в этом отношении мы не могли бы делать никакой разницы между пространством и

временем. В действительности форма многих очень общих законов теоретической механики и атомной физики приводит нас к мнению, что ход процесса можно представлять себе зависящим не только от начального, но также и от конечного состояния и таким образом ввести некоторое прямое взаимодействие между обоими разделенными во времени состояниями. Тем самым принцип причинности подвергается пересмотру не по своей сути, а только по форме. Все же подобные умозаключения означают тяжелую нагрузку для наших нынешних возможностей воображения, и их применение повлекло бы за собой коренное преобразование всех наших физических воззрений.

Но какова же награда, ради которой стоило бы принести такую дорогую жертву? Высказывать уже сегодня мнение по этому вопросу было бы рискованно, но мне хотелось бы все же по меньшей мере попытаться указать то направление, в котором должна лежать желанная цель. Предположительно ее следовало бы видеть в полном слиянии обеих больших областей физики, которые сейчас еще разделены непреодолимой пропастью: корпускулярной физики и физики континуума, или волновой физики. Если эта цель когда-нибудь будет достигнута, то обе эти области не будут больше казаться принципиально отличными друг от друга, но они будут представляться противоположными сторонами одной-единственной, их обеих охватывающей области.

Классическая теория знает только два крайних случая и имеет с ними дело: с одной стороны, корпускулярные движения, на крайней границе которых находится прямолинейное равномерное движение материальной точки, с другой — волновые движения, на крайней границе которых находится статическое однородное поле. Но если рассматривать все со вновь достигнутой точки зрения, то не существует ни чисто корпускулярного движения, ни чисто волнового движения. Наоборот, всякое корпускулярное движение содержит в себе нечто от волнового движения, а каждое волновое движение содержит в себе нечто от корпускулярного. Различие между ними только непрерывное, количественное. А именно, как только при движении материальной точки отношение импульса к кривизне траектории, которое при прямолинейном движении является бесконечно большой величиной, уменьшится по порядку величины до универсального кванта действия, волновые законы начнут играть заметную роль и наоборот, как только у монохроматического светового луча отношение его энергии к его частоте, которое для статического поля является бесконечно большим, уменьшится до того же самого порядка величины, начнут становиться заметными корпускулярные законы. Но в каком соотношении находятся корпускулярные законы и волновые законы в общем случае — остается большим вопросом, над которым в настоящее время трудится целое поколение исследователей. Нам не следовало бы сомневаться в том, что удастся достичь удовлетворительного результата и что тогда теоретической физикой будет сделан дальнейший значительный шаг вперед к достижению ее высшей цели — построению единой картины мира.

О РАБОТАХ ШРЕДИНГЕРА ПО ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ *

Как уже видно из заглавия¹, книга Шредингера представляет собой не единую, составленную по определенному заранее продуманному плану работу, но лишь вызванное большим спросом переиздание шести статей, благодаря которым автор сразу выдвинулся в самую передовую шеренгу физиков, работающих в настоящее время над построением квантовой теории. Недостаточная непрерывность [изложения], обусловленная слабой взаимосвязью отдельных статей, компенсируется удачным расположением содержания и становится несущественной благодаря оригинальности и свежести изложения, знакомящего читателя непосредственно с историческим развитием новой теории и позволяющего ему время от времени приобщиться к радостям первооткрывателя. Ибо автор пишет не только ясно и необыкновенно наглядно, но прежде всего также и честно: он не умалчивает ни об одной серьезной трудности, с которой он столкнулся, ни о каком-либо произволе, допущенным им в его предположениях, ни о каком-либо ложном пути, который угрожает ему при дальнейшей разработке его открытия.

Это открытие состоит, коротко говоря, в доказательстве новой глубокой взаимосвязи квантовой механики с классической механикой, взаимосвязи, из которой следует, что обе эти теории все же гораздо более близки друг другу, чем мы склонны были считать, судя по последней фазе развития исследований. Уже ранее, пожалуй, было непоколебимо установлено, что классическая физика должна получаться как частный крайний случай более общей квантовой физики, но эта взаимосвязь, согласно новейшей трактовке квантового постулата, развиваемой Гейзенбергом, Борном и Иорданом и формулируемой с использованием матриц, казалась все же некоторым образом отодвинутой вдаль и была, во всяком случае, незаметна с первого взгляда. Но Шредингер, руководствуясь идеей Л. де Бройля, в своем первом сообщении более формально, во втором — физически более наглядно показывает, что требуется только определенное, некоторым образом само собой напрашивающееся обобщение уравнений классической механики, чтобы прийти к дифференциальному уравнению, полностью заключающему в себе характеристические постулаты квантовой теории.

* *M. Planck*. Deutsche Literaturzeitung, N. F., 1928, № 5, 59—62. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *E. Schrödinger*. Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig, 1927.

При этом Шредингер исходит из давно известной аналогии, имеющей место между основным уравнением классической механики, дифференциальным уравнением Гамильтона — Якоби, и уравнением геометрической оптики для распространения монохроматического луча света в изотропной неоднородной диспергирующей среде. А именно, материальная точка с заданной энергией движется в заданном статическом силовом поле по таким же законам, что и почти монохроматический луч света в теле с заданным показателем преломления. При этом постоянная энергия материальной точки соответствует постоянной частоте луча света, а скорость точки на траектории — групповой скорости луча.

Но мы знаем, что геометрическая оптика является лишь известным приближением и что ее надо некоторым образом расширить, чтобы получить более общую волновую оптику. Если произвести соответствующее обобщение в классической механике, заменив повсюду в оптическом волновом уравнении частоту на механическую энергию, деленную на квант действия, то можно перейти от классической корпускулярной механики к новой волновой механике и от уравнения Гамильтона — Якоби к дифференциальному уравнению Шредингера.

Но что придает этому дифференциальному уравнению его основополагающее значение, так это меньше всего способ его вывода, а также вовсе не его физическая интерпретация, в деталях еще не вполне ясная, но, прежде всего, то обстоятельство, что благодаря введению квантового закона в известную схему обычного дифференциального уравнения создается совсем новая методика, позволяющая с помощью математики преодолевать трудную квантотеоретическую проблему.

Это первый случай, когда квант действия, который до сих пор не поддавался никаким попыткам подойти к нему с точки зрения физики непрерывного, удалось включить в дифференциальные уравнения. Ибо ранее он появлялся всегда только в таких соотношениях, которые содержали конечные разности или конечные интегралы. А из этого дифференциального уравнения неизбежно, без каких-либо дополнительных предположений, получаются вполне определенные дискретные значения энергии, так называемые собственные значения, которые, как это показывает автор на отдельных примерах (кеплеровское движение, гармонический осциллятор, жесткий и нежесткий ротатор, эффект Штарка), в большинстве случаев совпадают со значениями, полученными в прежней квантовой теории; в тех же случаях, когда они отличаются от прежних, опыт решает в их пользу. Интересный вопрос об отношении [новой теории] к законам квантования, вытекающим из теории Гейзенберга, подвергнут обстоятельному исследованию в четвертой статье и решается в смысле полного совпадения результатов обеих теорий.

Если, таким образом, основополагающее значение нового волнового уравнения установлено вне всякого сомнения, то вопрос о непосредственной физической природе этих «волн материи» все же остается пока что еще весьма темным. Руководствуясь стремлением сделать понятным факт излу-

чения электромагнитных волн колеблющимися электронами, автор связывает волновую функцию непосредственно с локальной плотностью электрических зарядов, так что заряд электрона представляется непрерывно распределенным по всему окружающему его пространству. После этого автор может доказать, что частота излучаемых волн получается из частот любых двух возможных колебательных состояний путем простого их вычитания точно так же, как из двух различных тонов возникает разностный тон, в то время как по первоначальной теории Бора частота излучаемого света не имеет вовсе ничего общего с периодами обращения электронов.

Все вышесказанное относится к системам, которые являются полностью замкнутыми и потому обладают постоянной полной энергией. О такой так называемой консервативной системе, строго говоря, мы не могли бы вообще получить никаких сведений, ибо всякое воздействие, оказываемое системой и обнаруживаемое вне ее, обуславливает нарушение, пусть даже и очень малое, во временном ходе происходящих в системе процессов. Поэтому автор в последней работе переходит от простых периодических волн, с которыми он имел дело до этого, к волнам произвольной формы, и ему действительно удается путем естественного обобщения сделать пригодным свое дифференциальное уравнение для таких волн. Первым практическим результатом этой работы является развитие адекватной теории дисперсии; за ней идут еще некоторые другие применения и возможности применения.

Резюмируя, надо сказать, что новая волновая механика все же находится еще только в начале своего развития. Прежде всего требует выяснения физическая природа волновой функции. Что эта величина не может быть представлена наглядно в обычном смысле, но имеет только не прямое, символическое значение, следует уже из того, что волны материи движутся вообще вовсе не в обычном трехмерном, а в так называемом конфигурационном пространстве, размерность которого определяется числом степеней свободы рассматриваемой системы. И осуществимо ли вообще введенное автором толкование волновой функции посредством плотности электрических зарядов — ему противостоят еще совсем другие представления, — можно будет узнать только из последующих исследований. Но пока что уже сегодня можно было бы с полным правом отметить, что волновое уравнение Шредингера, уже давшее исследованиям в квантовой области так много новых толчков и достижений, еще долгое время будет занимать особое место в здании квантовой физики.

ПОПЫТКА СИНТЕЗА ВОЛНОВОЙ И КОРПУСКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ*

Введение

При современном состоянии теории, несмотря на ее решающие успехи, соотношение между волновой механикой и корпускулярной механикой до сих пор остается еще не совсем удовлетворительным, так как в настоящее время еще нет возможности последовательно и исчерпывающе разграничить области применимости этих обеих разновидностей механики, противоположных одна другой. Ибо, с одной стороны, они представляются скоординированными и образуют взаимное неразрывное дополнение, что находит свое выражение, например, в принципе соответствия Бора. Но, с другой стороны, корпускулярная механика является частным случаем волновой механики, а именно таким случаем, в котором можно пренебречь величиной кванта действия, чему дает пример формула для температурной зависимости удельной теплоемкости.

Но ни в коем случае нельзя просто сказать, что при $h \rightarrow 0$ волновая механика переходит в корпускулярную механику. Если даже принять величину кванта действия очень малой, то из волнового пакета еще никак не получается частица, во всяком случае на длительное время; напротив, всякий волновой пакет в течение более или менее длительного времени должен распасться, тогда как частица сохраняет свою атомную структуру все время. Отсюда можно заключить, что корпускулярная механика содержит некоторые черты, которых лишена волновая механика в ее современном толковании.

В связи с этим также несколько неясна роль, которую в волновой механике играет понятие энергии. Приведем и здесь простой пример. Волновая механика базируется на эквивалентности энергии и частоты колебаний. Но движущийся с определенной энергией E электрон с массой m обладает определенной (нерелятивистской) скоростью $\sqrt{2E/m}$, тогда как его положение полностью неизвестно и не поддается определению. Чтобы найти эту скорость согласно волновой механике, надо ее трактовать как групповую скорость и тем самым отказаться от предположения, что энергия имеет определенное значение. Ибо группа волн предполагает суперпозицию различных частот, значит, и различных энергий.

При таком положении вещей кажется естественным заняться поисками такой теории, которая устраняет описанные трудности, объединяя обе разновидности механики, волновую и корпускулярную, на более высоком

* *M. Planck. Ann. Phys., 1940, 37, 267—277. Перевод Р. Б. Сегалю.*

уровне, позволяющем их различать по хорошо определяемым признакам и указывающем каждой ее области применения. Следовательно, речь идет прежде всего о том, чтобы произвести модификацию, расширение современных теоретических основ, имеющую целью создание рамок, достаточно обширных, чтобы охватить обе теории. В качестве отправной точки для подобной всеобъемлющей модификации, естественно, надо взять волновую механику, так как, во всяком случае, кванту действия надо приписать конечное значение. Тогда все сводится к ответу на вопрос — как должна быть модифицирована волновая механика, чтобы она при $\hbar \rightarrow 0$ полностью переходила в корпускулярную?

Ответу на поставленный здесь вопрос посвящено нижеследующее исследование. Сомнение в том, позволительно ли для величины такой универсальной постоянной, как квант действия, постепенно убывать до значения 0, легко отвести, предположив, что $\hbar$ входит во все уравнения не самостоятельно, а в виде отношения к другим величинам действия. Поэтому с точки зрения математики одно и то же, считать ли, что $\hbar$ постоянна, а другие величины действия возрастают, или что последние поддерживаются постоянными, а $\hbar$ убывает. Труднее отвести другое возражение — о том, что невозможно считать $\hbar$ непрерывно изменяющейся величиной, когда другие величины действия обладают дискретными собственными значениями. Ибо целые числа не изменяются непрерывно. Чтобы обойти это затруднение, в дальнейшем изложении будут рассматриваться только такие процессы, при которых не возникает никаких дискретных собственных значений.

I

Мы исходим из нестационарного уравнения Шредингера для волновой механики

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \Psi) - \frac{2U}{\hbar^2} \Psi + \frac{2i}{\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0 \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right), \quad (1)$$

где волновая функция Ψ и потенциальная энергия U предполагаются зависящими от координат q конфигурационного пространства, геометрические свойства которого определяются квадратичным выражением для кинетической энергии¹.

Чтобы найти переход к корпускулярной механике, введем функцию W , определив ее следующим образом:

$$\Psi = e^{\frac{i}{\hbar} W}, \quad \text{или} \quad W = -i\hbar \ln \Psi. \quad (2)$$

Тогда для W получается дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2} |\operatorname{grad} W|^2 + U - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{div}(\operatorname{grad} W) = 0. \quad (3)$$

¹ E. Schrödinger. Ann. Phys., 1926, 79, 491.

Если в этом уравнении убрать член с $\hbar$, то получится основное уравнение корпускулярной механики — дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2} |\text{grad } W|^2 + U = 0, \quad (4)$$

в котором W играет роль функции действия. Если известна W как функция некоторого числа координат q и такого же числа постоянных интегрирования c , то для процесса движения имеют место соотношения:

$$-\frac{\partial W}{\partial t} = E \quad (\text{энергия}), \quad (5)$$

$$\frac{\partial W}{\partial q} = p \quad (\text{импульс}), \quad (6)$$

$$\frac{\partial W}{\partial c} = \gamma \quad (\text{постоянная}). \quad (7)$$

В свете этих соотношений корпускулярная механика кажется частным случаем волновой механики.

Но, вообще говоря, (3) ни в коем случае не переходит при $\hbar \rightarrow 0$ в (4). Ибо W зависит от $\hbar$ таким образом, что в (3) оба члена с $\text{grad } W$ оказываются одного порядка.

Для проверки этих соотношений прежде всего проинтегрируем волновое уравнение (1). Частный интеграл есть

$$\Psi = \psi e^{i\omega t} \quad (\omega = \text{const}), \quad (8)$$

где ψ , амплитудная функция, удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\text{div}(\text{grad } \psi) - \frac{2}{\hbar^2} (\hbar\omega + U) \psi = 0. \quad (9)$$

Тогда для функции W из (2) и (5) получается

$$W = -Et + w, \quad (10)$$

где

$$w = -i\hbar \ln \psi, \quad (11)$$

и, согласно (3),

$$\frac{1}{2} |\text{grad } w|^2 - E + U - \frac{i\hbar}{2} \text{div}(\text{grad } w) = 0. \quad (12)$$

В современной волновой механике амплитудная функция ψ вследствие ее граничных условий является вещественным решением дифференциального уравнения (9). Но тем самым w в (11) становится чисто мнимой величиной и для функции действия W корпускулярной механики оказывается невозможным стать вещественной величиной. Поэтому о переходе современной волновой механики при $\hbar \rightarrow 0$ в корпускулярную механику заве-

домо не может быть и речи. Если мы хотим сделать такой переход возможным, то не остается ничего другого, как соответственным образом обобщить граничные условия в волновой механике и тем самым создать рамки, в пределах которых наряду с волновой теорией найдет себе место также и корпускулярная теория. Приведя этот план в исполнение, нам удалось осуществить модификацию волновой механики, признанную во введении необходимой.

Так как переход от волновой механики к корпускулярной обусловлен тем, что в последнем уравнении (12) при $\hbar \rightarrow 0$ исчезает содержащий $\hbar$ член, то надо теперь вообще исследовать значение этого требования. Оказывается, что оно всегда выполняется, конечно, не для всего конфигурационного пространства в целом. При всех обстоятельствах в последнем остается некоторая вполне определенная область, в которой не происходит никакого перехода от волновой механики к корпускулярной. Эта область сужается тем сильнее, чем меньше принимается величина $\hbar$, но никогда не исчезает полностью. В ней корпускулярная теория не имеет никакого смысла, даже и приближенного. В ней справедлива только волновая механика, тогда как в остальном конфигурационном пространстве корпускулярная механика оказывается частным случаем (модифицированной) волновой механики.

II

Для осуществления набросанного выше плана исследования мы используем простейшую физическую систему — атом водорода, т. е. рассмотрим движение одного электрона с зарядом e и массой m вокруг предполагаемого покоящегося однократно заряженного ядра, положение которого мы примем за начало полярной системы координат r, θ, φ в евклидовом пространстве.

Тогда потенциальная энергия $U = -e^2/r$. Если мы для дальнейшего упрощения ограничимся двумерной задачей, полагая $\partial\Psi/\partial\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$, то уравнение (1) переходит в следующее:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\Psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m\varepsilon^2}{\hbar^2 r} \Psi + \frac{2mi}{\hbar} \frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0. \quad (13)$$

Этому дифференциальному уравнению удовлетворяет

$$\Psi = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} R\Phi, \quad (14)$$

где

$$\Phi = e^{\frac{i}{\hbar} c\varphi} \quad (c = \text{const}), \quad (15)$$

и

$$\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2} + \left\{ 2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - \frac{c^2}{r^2} \right\} \frac{rR}{\hbar^2} = 0. \quad (16)$$

Тогда функция W , согласно (2), принимает вид

$$W = -Et + c\varphi + V, \quad (17)$$

где

$$V = -i\hbar \ln R, \quad (18)$$

и

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)^2 + \frac{c^2}{r^2} - 2m\left(E + \frac{\varepsilon^2}{r}\right) - \frac{i\hbar}{r} \frac{d^2(rV)}{dr^2} = 0. \quad (19)$$

Если в этом уравнении исчезает член с $\hbar$, то в результате получается дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби для корпускулярной механики, и для величины радиального импульса получается

$$\frac{\partial W}{\partial r} = \frac{dV}{dr} = p_0 = \pm \sqrt{2m\left(E + \frac{\varepsilon^2}{r}\right) - \frac{c^2}{r^2}}, \quad (20)$$

для азимутального импульса

$$p_\varphi = \frac{\partial W}{\partial \varphi} = c. \quad (21)$$

Теперь выставим требование, чтобы член с $\hbar$ исчезал, когда $\hbar$, при неизменных E и c , непрерывно переходит в нуль. Чтобы такой переход можно было осуществить, должно быть $E > 0$. Ибо иначе E обладало бы только дискретными значениями и величина $\hbar$ не могла бы непрерывно изменяться при поддерживаемых постоянными значениях E и c . Следовательно, в дальнейшем мы предполагаем E положительной, т. е., выражаясь на языке корпускулярной механики, мы ограничиваемся рассмотрением гиперболических траекторий электронов, к которым относится, как крайний случай, и движение свободного электрона.

Согласно (19), наше требование исходит из того, что при $\hbar \rightarrow 0$ при постоянных E и c и произвольных r , отношение

$$\frac{\hbar}{r} \cdot \frac{\frac{d^2(rV)}{dr^2}}{\left(\frac{dV}{dr}\right)^2} \rightarrow 0, \quad (21a)$$

что, учитывая (18), можно также записать как

$$\frac{R \frac{d^2(rR)}{dr^2}}{r \left(\frac{dR}{dr}\right)^2} \rightarrow 1. \quad (22)$$

Это соотношение может быть использовано непосредственно, так как общее решение дифференциального уравнения (16) для R известно.

Оно может быть записано в виде

$$R = C_1 R_1 + C_2 R_2, \quad (23)$$

где R_1 и R_2 — два некоторых частных решения, а C_1 и C_2 — две произвольные постоянные интегрирования. Так как постоянный множитель в R не имеет физического значения, то существенно только отношение $C_1 : C_2$.

В современной волновой механике это отношение определяется граничным условием, требующим, чтобы при $r = 0$ функция R оставалась непрерывной. Отсюда функция R однозначна и действительна. Однако в модифицированной волновой механике мы хотим определить C_1 и C_2 из другого граничного условия так, чтобы при $r \rightarrow \infty$, т. е. при выходе электрона из силового поля положительного ядра, выполнялось условие (22) (для каждого значения $\hbar$). Тем самым, конечно, утрачивается непрерывность функции R при $r = 0$. Но возникающая отсюда трудность при ближайшем рассмотрении оказывается не принципиальной. Ибо она связана с разрывом, претерпеваемым потенциальной энергией — ϵ^2/r при $r = 0$, и обусловлена им. Этот разрыв есть математическая идеализация физической реальности, с устранением которой исчезнет и названная трудность.

Итак, частные решения R_1 и R_2 для $r \rightarrow \infty$ находятся легко. Ибо для больших r уравнение (16) упрощается и приобретает вид

$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}(rR) = 0,$$

откуда интегрированием получается:

$$rR_1 = e^{i\beta r}, \quad rR_2 = e^{-i\beta r}, \quad (24)$$

где

$$\beta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

Отсюда, согласно (23),

$$R = \frac{C_1 e^{i\beta r} + C_2 e^{-i\beta r}}{r}. \quad (25)$$

В современной волновой механике, так как R — действительна, $C_1 = C_2$ и равно произвольной реальной постоянной, но в модифицированной волновой механике для $r \rightarrow \infty$ вследствие (22) получается граничное условие

$$\frac{(C_1 e^{i\beta r} + C_2 e^{-i\beta r})^2}{(C_1 e^{i\beta r} - C_2 e^{-i\beta r})^2} \rightarrow 1, \quad (26)$$

которое выполняется тогда и только тогда, когда

$$C_1 \cdot C_2 = 0. \quad (27)$$

Значит, одна из двух постоянных равна нулю, а другая — произвольна, и мы получаем, положив другую постоянную равной единице, согласно (23),

$$R = R_1 = \frac{e^{i\beta r}}{r} \text{ или } R = R_2 = \frac{e^{-i\beta r}}{r}. \quad (28)$$

Следовательно, в модифицированной волновой механике амплитудная функция R двузначна. Эта двузначность соответствует тому обстоятельству, что в корпускулярной механике радиальный импульс p_0 , согласно (20), имеет двойной знак; она выражает то обстоятельство, что согласно модифицированной волновой механике электрон, находящийся на большом удалении от атомного ядра, летит либо по направлению к ядру, либо по направлению от ядра, тогда как согласно нынешней волновой механике оба эти движения происходят одновременно.

При известной функции R волновая функция Ψ , согласно (14), определена полностью. Теперь мы хотим, в дополнение к обозначениям корпускулярной механики, сохранить соответствующие обозначения для импульса и энергии также и при произвольных конечных значениях $\hbar$ и r :

$$p_r = \frac{\partial W}{\partial r} = -i\hbar \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r}, \quad (29)$$

$$p_\phi = \frac{\partial W}{\partial \phi} = -i\hbar \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \phi}, \quad (30)$$

$$E = -\frac{\partial W}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial \ln \Psi}{\partial t}. \quad (31)$$

Этим достигается то преимущество, что корпускулярная механика, поскольку она оправдана, т. е. поскольку уравнение (19) при $\hbar \rightarrow 0$ переходит в дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби, оказывается частным случаем волновой механики. Поэтому уравнение для Ψ включает в себя содержание не только волновой, но также и корпускулярной механики. В то же время при нынешнем состоянии теории между этими механиками существует известное расхождение, делающее необходимым, прежде чем приступить к решению рассматриваемой задачи о движении, выбрать один из двух взаимно противоположных способов исследования.

В свете изложенного в настоящее время несколько неясно проявляющаяся на опыте эквивалентность между частотой колебаний ω и энергией E также получает удовлетворительное в абстрактном плане толкование. Ибо, рассуждая абстрактно, частота колебаний есть нечто от энергии совершенно отличное. Это есть величина, связанная только со временем и как таковая не имеющая с механикой вообще ничего общего. Ее значение полностью исчерпывается представлением об изменчивости во времени волновой функции Ψ . Только лишь уравнение (31) связывает ее с энергией рассматриваемого объекта. Соответствующим образом взаимосвязь между длиной волны и импульсом осуществляется посредством уравнения (29).

Прежде чем перейти к рассмотрению общего случая для произвольных значений r , рассмотрим еще соотношения для больших r и произвольных значений $\hbar$ несколько поближе. Выражение для волновой функции получается из (14) при использовании значения Φ из (15) и R из (28) в виде

$$\Psi = \frac{1}{r} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (-Et \pm \sqrt{2mE} \cdot r + c\phi) \right\}. \quad (32)$$

Это выражение для Ψ соответствует распространяющейся наружу или внутрь волне с частотой $E/\hbar$ и с фазовой скоростью $\sqrt{E/2m}$. Такой результат находится в характерном противоречии с нынешней волновой механикой, так как последняя для электрона, колеблющегося с определенной частотой в силовом поле атомного ядра, допускает только стоячие волны и поэтому, чтобы получить бегущие волны, должна иметь место суперпозиция различных частот, вследствие чего значение энергии затухает. Здесь же, в модифицированной волновой механике, та же самая цель достигается тем, что зависящая от положения точки амплитуда колебания R является комплексной, что также ведет к превращению стоячей волны в бегущую волну. Тем самым энергия E сохраняет свое вполне определенное значение, и приведенная во введении в качестве примера неясность больше не имеет места.

Функция действия W получается из (2) в виде

$$W = -Et \pm \sqrt{2mE} \cdot r + c\varphi + i\hbar \ln r, \quad (33)$$

а радиальный импульс из (29) в виде

$$p = \frac{\partial W}{\partial r} = \pm \sqrt{2mE} + \frac{i\hbar}{r}, \quad (34)$$

что подобно p_0 в (20) для больших значений r .

Наконец, соотношение (7), примененное к постоянным интегрирования c и E , ведет к двум уравнениям:

$$\frac{\partial W}{\partial c} = \varphi = \text{const}$$

и

$$\frac{\partial W}{\partial E} = -t \pm \sqrt{\frac{m}{2E}} \cdot r = \text{const}.$$

Первое уравнение означает, что при больших r направление движения электрона совпадает с направлением r , второе — что скорость движения равна $\sqrt{2E/m}$, как того требует корпускулярная механика, т. е. равна удвоенной фазовой скорости соответствующей волны. Понятие групповой скорости здесь вовсе не возникает.

Так же как посредством волновой функции Ψ выражается аспект движения, который описывается волновой механикой, точно так же посредством функции действия W выражается аспект движения, описываемый корпускулярной механикой. Но обе эти дополняющие друг друга стороны процесса не образуют в модифицированной волновой механике, в противоположность нынешней волновой механике, противоречия или же противоположного дополнения, но являются различными способами выражения одного и того же положения вещей. Ибо как в выражении (32) для Ψ , так и в выражении (33) для W содержится полная закономерность процесса движения, и это единая закономерность, независимо от того, представлена ли она уравнением (1) или уравнением (3).

III

После того как обеспечен переход волновой механики в корпускулярную для больших расстояний r электрона от атомного ядра при произвольном значении $\hbar$, остается еще выяснить, является ли возможным в модифицированной волновой механике такой переход и для произвольных r , когда при поддерживаемых неизменными значениях E и c величина кванта действия $\hbar$ неограниченно убывает. Так как амплитудная функция полностью определяется формулой (23) и граничным условием (26), то и на этот вопрос существует вполне определенный ответ, который теперь мы хотим найти.

Функции R_1 и R_2 , представляющие в модифицированной волновой механике оба возможных значения двузначной амплитудной функции R , можно разложить известным образом² в ряд по возрастающим либо убывающим степеням r , соответственно по степеням пропорциональной r переменной ρ . Но прямой подход ведет к математическим трудностям, которые мне не удалось преодолеть потому, что при неограниченно убывающей $\hbar$ и постоянных r , E и c не только переменная ρ , но также и постоянные ряда (у Зоммерфельда l и n , у Шефера l и α') растут обратно пропорционально $\hbar$ и обращаются в бесконечность.

Поэтому для достижения цели я пошел непрямым путем, разложив прежде всего в ряд по возрастающим степеням $\hbar$ определяемую уравнением (18) функцию действия V , для которой справедливо дифференциальное уравнение (19). Если и поскольку этот ряд сходится, то он должен служить выражением для величины V . Так как V входит в уравнение (19) только в виде своих первой и второй производных, то введем в него вместо V производную, радиальный импульс,

$$\frac{dV}{dr} = p = \frac{\partial W}{\partial r}. \quad (35)$$

Тогда уравнение приобретает вид

$$p^2 + \frac{c^2}{r^2} - 2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - i\hbar \left(\frac{dp}{dr} + \frac{2p}{r} \right) = 0. \quad (36)$$

Если теперь разделить реальную и мнимую часть, полагая

$$p = u + iv, \quad (37)$$

то (36) распадается на два уравнения:

$$\begin{aligned} u^2 - v^2 + \frac{c^2}{r^2} - 2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) + \hbar \left(\frac{dv}{dr} + \frac{2v}{r} \right) &= 0, \\ 2uv - \hbar \left(\frac{du}{dr} + \frac{2u}{r} \right) &= 0. \end{aligned}$$

² A. Sommerfeld. Atombaum und Spectrallinien, Bd. II, 1939, S. 122; Cl. Scheefer. Einführung in die theoretische Physik, T. 2. Bd. III, 1937, S. 291.

Отсюда получается

$$u^2 = 2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - \frac{c^2}{r^2} + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{3}{u^2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 - \frac{2}{u} \frac{d^2u}{dr^2} \right) \quad (38)$$

и

$$v = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{u} \frac{du}{dr} + \frac{2}{r} \right). \quad (39)$$

Первое из этих уравнений решаем с помощью разложения в ряд

$$u = u_0 + u_1 \hbar + u_2 \hbar^2 + \dots; \quad (40)$$

затем полагаем коэффициенты при степенях $\hbar$ в уравнении равными нулю. Из второго уравнения прямо получаются коэффициенты ряда

$$v = v_0 + v_1 \hbar + v_2 \hbar^2 + \dots; \quad (41)$$

легко видеть, что в первом ряду отличны от нуля только коэффициенты с четными порядковыми номерами $u_0, u_2, u_4, \dots$, во втором ряду — только коэффициенты с нечетными порядковыми номерами $v_1, v_3, v_5, \dots$. Это обстоятельство позволяет записать выражение для комплексного решения уравнения (36), получающегося из (37), (40) и (41), в удобном виде:

$$p = p_0 + ip_1 \hbar + p_2 \hbar^2 + ip_3 \hbar^3 + p_4 \hbar^4 + ip_5 \hbar^5 + \dots \quad (42)$$

с (действительными) коэффициентами

$$p_0 = u_0, \quad p_2 = u_2, \quad p_4 = u_4, \quad \dots,$$

$$p_1 = v_1, \quad p_3 = v_3, \quad p_5 = v_5, \quad \dots$$

После выполнения расчета получают следующие значения для первых коэффициентов:

$$p_0 = \pm \sqrt{2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - \frac{c^2}{r^2}}, \quad (43)$$

$$p_1 = \frac{1}{2p_0^2} \left(\frac{4mE}{r} + \frac{3m\varepsilon^2}{r^2} - \frac{c^2}{r^3} \right), \quad (44)$$

$$p_2 = -\frac{1}{8p_0^5} \left(\frac{8m^2\varepsilon^2 E}{r^3} + \frac{3(m^2\varepsilon^4 - 4mEc^2)}{r^4} - \frac{6m\varepsilon^2 c^2}{r^5} + \frac{c^4}{r^6} \right). \quad (45)$$

В соответствии с этим для больших значений r выражение для импульса p переходит в ранее выведенное выражение (34).

Раз импульс p найден, то функция действия V получается из (35) интегрированием и отсюда, согласно (18), получается амплитудная функция R .

Вид первых коэффициентов степенного ряда (42) позволяет предположить, что при достаточно малых значениях $\hbar$ ряд сходится, и что поэтому при $\hbar \rightarrow 0$ действительно происходит переход волновой механики в корпускулярную. Но исключения образуют значения $r = 0$ и $r = r_0$,

где r_0 — то значение r , при котором, согласно (43), радиальный импульс p_0 обращается в нуль:

$$r_0 = \frac{\sqrt{\varepsilon^4 + \frac{2c^2 E}{m}} - \varepsilon^2}{2E}. \quad (46)$$

Выражаясь на языке корпускулярной механики, точка r_0 является вершиной гиперболической траектории, описываемой движущимся вокруг атомного ядра электроном. Значит, разложение в ряд (42) непригодно для обеих этих точек — точки местонахождения атомного ядра и точки в вершине гиперболы — и для их ближайших окрестностей и поэтому не может представлять здесь значение импульса p . Поэтому вопрос о переходе волновой механики в корпускулярную для этих обоих частных случаев мы должны были бы рассмотреть еще особо.

Прежде всего рассмотрим значение r_0 и его окрестность. Введем переменную

$$r = r_0 (1 + \rho) \quad (\rho \geq 0) \quad (47)$$

и выделим посредством условия

$$\rho \ll 1 \quad (48)$$

некоторую область B , расположенную по обе стороны от r_0 , рассмотрением которой мы ограничимся. Тогда амплитудная функция R может быть вычислена из дифференциального уравнения (16), которое для нашей области, учитывая соотношение

$$2m \left(E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - \frac{c^2}{r^2} = p^2 = p_0^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_0 r_0 \rho, \quad (48a)$$

упрощается и приобретает вид

$$\frac{d^2(rR)}{d\rho^2} + \alpha \rho (rR) = 0, \quad (49)$$

где

$$\alpha = \frac{2}{\hbar^2} (c^2 - m\varepsilon^2 r_0) > 0. \quad (50)$$

Общее решение дифференциального уравнения (49) получается в виде разложения в ряд по возрастающим степеням ρ :

$$rR = C_1 \left(1 - \frac{\alpha}{6} \rho^3 \right) + C_2 \rho \left(1 - \frac{\alpha}{12} \rho^3 \right) + \dots, \quad (51)$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования. Чтобы ряд можно было оборвать, последний член должен быть мал, т. е.

$$\alpha \rho^3 \ll 1. \quad (52)$$

Поэтому будем считать, что условие (52) выполняется и тем самым введем по обе стороны от r_0 вторую область B' . Области B и B' являются,

вообще говоря, различными по порядку величины, что определяется величиной постоянной α , зависящей от кванта действия. Здесь мы рассматриваем только такие значения ρ , которые лежат одновременно в обеих областях, т. е. для которых справедливо как (48), так и (52). Тогда для обеих значений амплитудной функции R получаются выражения

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{1 - \frac{\alpha}{6} \rho^3}{r_0(1 + \rho)}, \\ R_2 &= \frac{\rho \left(1 - \frac{\alpha}{12} \rho^3\right)}{r_0(1 + \rho)}. \end{aligned} \quad (53)$$

Если при $\hbar \rightarrow 0$ волновая механика должна переходить в корпускулярную, то для каждого значения ρ должно было бы выполняться условие (22). Это дает, так как $dr = r_0 d\rho$,

$$\frac{R \frac{d^2(rR)}{d\rho^2}}{r \left(\frac{dR}{d\rho}\right)^2} \rightarrow 1. \quad (54)$$

Если сюда вместо R подставить выражение (23), то сразу же видно, что о выполнении этого условия не может быть и речи. Отсюда следует, что в рассматриваемой точке и в ее ближайшей окрестности корпускулярная механика не имеет никакого смысла.

Подтверждение этого результата можно получить, если сравнить величину радиального импульса p в волновой механике с тем его значением, которое импульс должен был бы иметь в корпускулярной механике.

Для p в волновой механике получается из (35) и (18) или также из (29) и (14)

$$p = -i\hbar \frac{1}{R} \frac{dR}{dr}. \quad (55)$$

Вместе с выражениями (53) для R_1 и R_2 это дает две рациональные функции от ρ и, естественно, от r .

По сравнению с этим корпускулярная механика, согласно (48а), учитывая, что $p_0 = 0$, дает

$$p = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_0 r_0 \rho}, \quad (55a)$$

т. е. значение, зависящее от ρ , и полностью отличное от предыдущего.

Проверим теперь соответствующее соотношение в точке $r = 0$ и в ее ближайшей окрестности. Чтобы соответственно упростить дифференциальное уравнение для R (16), положим

$$r \ll \frac{|c|}{\sqrt{2mE}} \quad (56)$$

и, кроме того,

$$r \ll \frac{c^2}{2m\varepsilon^2} \quad (57)$$

и ограничим последующее рассмотрение теми значениями r , которые удовлетворяют обоим условиям. Тогда (16) переходит в

$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} - \frac{c^2 R}{\hbar^2 r} = 0.$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$R = C_1 r^l + C_2 r^{-(l+1)}, \quad (58)$$

где C_1 и C_2 — произвольные постоянные интегрирования и

$$l = \sqrt{\frac{c^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} > 0. \quad (59)$$

Отсюда вследствие граничного условия (57) для обоих значений двучленной амплитудной функции R получаются выражения:

$$R_1 = r^l \text{ и } R_2 = r^{-(l+1)}. \quad (60)$$

То, что разрыв функции R_2 в точке $r = 0$ не означает принципиальной трудности, было уже обосновано в замечаниях к уравнению (23).

Итак, если при $\hbar \rightarrow 0$ волновая механика должна переходить в корпускулярную, то условие (22) должно выполняться для каждого значения r . Это дает, если вместо R подставить выражения R_1 , соответственно R_2 ,

$$\frac{l(l+1)}{l^2} \rightarrow 1, \text{ соответственно } \frac{l}{l+1} \rightarrow 1.$$

Но при $\hbar \rightarrow 0$, согласно (59),

$$l = \frac{|c|}{\hbar} \rightarrow \infty; \quad (61)$$

следовательно, оба вышеприведенных условия выполняются, и отсюда следует совершенно общий вывод, что в ближайшей окрестности значения $r = 0$, т. е. вблизи атомного ядра, модифицированная волновая механика полностью переходит в корпускулярную механику, хотя в этой области разложение в ряд (42) больше не применимо.

Этот результат подтверждается непосредственно путем вычисления радиального импульса p сначала согласно представлениям волновой механики, затем — согласно представлениям корпускулярной механики. При первом вычислении мы получаем из (55), в зависимости от того, подставляется R_1 или R_2 ,

$$p = -\frac{i\hbar l}{r} \quad \text{или} \quad p = +\frac{i\hbar(l+1)}{r}$$

и при $\hbar \rightarrow 0$, учитывая (61),

$$p = \pm \frac{ic}{r}.$$

Это есть то же самое значение, которое получается из выражения для p (20) корпускулярной механики, если принять в нем r бесконечно малым.

Результат всего исследования мы могли бы резюмировать так, что при всех расстояниях электрона от атомного ядра модифицированная волновая механика при $\hbar \rightarrow 0$ переходит в корпускулярную механику, с единственным исключением для значений r вблизи значения r_0 , определяемого уравнением (46), для которого радиальный импульс корпускулярной механики обращается в нуль.

IV

Мы установили, что в пространстве электрона имеется область, в которой корпускулярная механика заведомо не имеет никакого смысла. Исследуем теперь, с другой стороны, вопрос о том, в какой области пространства справедливость корпускулярной механики как частного случая модифицированной волновой механики обеспечена полностью. Для ответа на этот вопрос воспользуемся следующим рассуждением.

Так как мы знаем, что справедливость корпускулярной механики находится под тем большей угрозой, чем больше r приближается к значению r_0 , то мы должны были бы заключить, что если будет найдено доказательство тому, что волновая механика при $\hbar \rightarrow 0$ переходит в корпускулярную механику для какого-либо значения r , лежащего вблизи r_0 , то это же будет справедливо и для всех значений r , более удаленных от r_0 .

Чтобы можно было приступить к такому доказательству, выберем внутри области B , определяемой уравнениями (47) и (48), некоторое значение r , соответствующее ρ . Но, с другой стороны, положим, в противоположность условию (52),

$$\alpha |\rho|^3 \geq 1. \quad (62)$$

Это неравенство совместимо с (48), тогда и только тогда, когда

$$\alpha \geq 1. \quad (63)$$

Это есть, как видно из (50), условие, связывающее постоянные процесса движения m , e , E , s с квантом действия $\hbar$. Для дальнейшего рассмотрения будем считать, что оно выполняется. Ссылаясь на (52), можно это условие охарактеризовать тем, что определяемая им область B' по порядку величины меньше области B и что поэтому имеются значения r , которые находятся еще внутри B , но все же уже далеко за пределами области B' . Тогда для ρ справедливы как неравенство (48), так и неравенство (62). Первое неравенство снова ведет к упрощенному дифференциальному уравнению (49), но благодаря второму получается

другой интеграл для этого уравнения, так как разложение в ряд (51) теперь больше уже не пригодно. Напротив, теперь получается, если общий интеграл записать снова в виде

$$R = C_1 R_1 + C_2 R_2,$$

вместо выражений (53), пренебрегая членами высшего порядка малости,

$$\begin{aligned} \ln R_1 &= i \frac{2}{3} \sqrt{\alpha \rho^3}, \\ \ln R_2 &= -i \frac{2}{3} \sqrt{\alpha \rho^3}, \end{aligned} \quad (64)$$

что легко проверить, подставляя решение в (49) и учитывая (62). Следовательно, для положительных ρ ($r > r_0$) R_1 и R_2 являются мнимыми числами, для отрицательных ρ ($r < r_0$) R_1 и R_2 являются действительными числами.

Что же касается условия (54) перехода волновой механики в корпускулярную при $\hbar \rightarrow 0$, то при учете (62) сразу видно, что оно выполняется, если вместо R подставить R_1 или R_2 . Тем самым получено искомое доказательство. Мы могли бы получить здесь еще и прямое подтверждение результата, если бы вычислили радиальный импульс p сначала на основе волновой механики, а затем — корпускулярной. Первое вычисление дает, согласно (55), со значениями для R_1 и R_2 , взятыми из (64), так как $dr = r_0 d\rho$,

$$p = \pm \frac{\hbar}{r_0} \sqrt{\alpha \rho} = \pm \frac{1}{r_0} \sqrt{2(c^2 - m\epsilon^2 r_0)} \rho.$$

Второе вычисление приводит к значению (55а). Оба значения полностью идентичны. Для положительных ρ ($r > r_0$) p — действительная величина, для отрицательных ρ ($r < r_0$) p — мнимая величина. Согласно приведенному доказательству и вышеизложенным соображениям, мы должны заключить, что переход волновой механики в корпускулярную при $\hbar \rightarrow 0$ обеспечивается как для всех $r > r_0$, так и для всех $r < r_0$.

На основе полученного результата мы теперь в состоянии полностью ответить на поставленный в начале этого раздела вопрос о справедливости корпускулярной механики для случая движения электрона в силовом поле ядра атома водорода при положительной величине энергии электрона. Если характер процесса движения соответствует условию (63), то законы (модифицированной) волновой механики для всех положений электрона более или менее приблизительно совпадают с законами корпускулярной механики, поскольку для нее справедливо дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби, с единственным исключением для малой области, окружающей вершину $r = r_0$ ($p = 0$) гиперболической траектории электрона. Следовательно, вплоть до момента приближения к этой вершине гиперболы, движение электрона происходит полностью по законам корпускулярной механики, его волновая природа не проявляется никак, на нее можно вовсе не обращать внимания. Но когда r приближается к r_0 ,

корпускулярная механика утрачивает свою применимость и вместо нее появляется общая волновая механика с уравнениями (29), (30) и (31) для импульса и энергии. В соответствии с этим радиальный импульс p приобретает комплексное значение, тогда как, в отличие от него, азимутальный импульс p_ϕ , так же как и энергия E , сохраняют свои постоянные значения на всем протяжении движения. После прохождения электрона через вершину гиперболы совершается соответствующим образом обратный переход снова к законам корпускулярной механики.

Центральным пунктом всей этой теории является уравнение (63), от которого зависит, имеет ли корпускулярная механика для процесса движения вообще какое-либо значение. Поэтому можно его считать признаком «макрофизического» характера движения. Его содержание, согласно (50) и (46), сводится к тому, что $|c|/\hbar$, т. е. азимутальное квантовое число, велико. Ибо член $m\varepsilon^2 r_0$ в (50) не может стать больше, чем $c^2/2$. Чем больше азимутальное квантовое число, тем более приблизительно описывают движение электрона законы корпускулярной механики. Все же замечательно, что никогда не может случиться так, чтобы движение на всем его протяжении носило корпускулярный или макрофизический характер. Ибо при приближении к вершине гиперболы всегда проявляются раньше или позже законы внешнего по отношению к корпускулярной механике фактора.

Я не сомневаюсь, что результаты данной работы можно получить также и более прямым и, может быть, более простым путем, и что они могут быть еще значительно расширены и углублены. Но когда-то следовало положить этому начало, доказав, посредством предложенной здесь модификации волновой механики, возможность создания единой теории.

Берлин — Грюневальд, март 1940 г.

ПОПЫТКА СИНТЕЗА ВОЛНОВОЙ И КОРПУСКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ*

Дополнение

Приведенные выше дополнения по этой теме, данные г-ном В. Весселем, и его ценная инициатива побудили меня прежде всего заполнить пробелы, содержащиеся в моей работе¹, и тем самым еще несколько яснее выразить мысли, лежащие в основе моей попытки синтеза.

В качестве условия того, что корпускулярная механика включается как частный случай в волновую механику, я выставил требование, чтобы в уравнении Шредингера (3)

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2} |\text{grad } W|^2 + U - \frac{i\hbar}{2} \text{div grad } W = 0$$

последний член при $\hbar \rightarrow 0$ становился исчезающе малым по сравнению с $|\text{grad } W|^2$. Этого условия во всех случаях достаточно для наступления желаемого перехода. Впрочем, оно справедливо не только для обычного евклидова пространства или даже для определенной системы координат, но и для произвольного конфигурационного пространства с произвольно большим числом степеней свободы. Но оно необходимо не во всех точках конфигурационного пространства. Необходимым является лишь то, чтобы последний член был исчезающе мал по сравнению с каким-либо другим из остальных членов. Следовательно, если в какой-либо отдельной точке конфигурационного пространства $|\text{grad } W|^2$ само исчезающе мало по сравнению с другим членом, то для такой отдельной точки выполнение условия становится необязательным. Это относится прежде всего к той точке, в которой функция действия W имеет пространственный минимум. В рассчитанном мною в качестве примера случае [движения] электрона в атоме водорода это относится к зависимости от r в вершине гиперболы траектории. Поэтому исключительное положение этой точки устраняется, и остается просто утверждение, что при выполнении поставленного условия в общем виде (в моем частном примере оно гласит в соответствии с (27): $C_1 \cdot C_2 = 0$) переход волновой механики в корпускулярную обеспечен повсюду во всем конфигурационном пространстве. В этом отношении я полностью согласен с г-ном Весселем. Но то, что это усло-

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1940, 38, 272—273. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1940, 37, 261.

вие, которое, согласно (2), может быть также записано в виде

$$\frac{\Psi \operatorname{div} \operatorname{grad} \Psi}{(\operatorname{grad} \Psi)^2} \rightarrow 1,$$

является выполнимым для любой механической системы, кажется мне вовсе не само собою разумеющимся. Утверждение Борна также относится ведь только к частному случаю.

Г-н Вессель в своем уравнении для волновой функции полагает

$$\psi = ue^{\frac{i}{\hbar} W}$$

и показывает наглядное значение u как амплитуды и W как фазы с точки зрения лучевой оптики. В противоположность этому я полагаю

$$u = e^{\frac{i}{\hbar} W'},$$

т. е.

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} (W' + W)},$$

и рассматриваю комплексную величину $W' + W$ как функцию действия в корпускулярной механике, охватывающей также и волновую механику. Благодаря этому, конечно, утрачивается наглядная аналогия корпускулярной механики с лучевой оптикой, но зато (что мне кажется принципиально более важным) взаимосвязь волновой функции с величиной действия становится более тесной, и этим облегчается синтез волновой и корпускулярной механики.

Конечно, мне еще не удалось сделать значительными новые физические соотношения, вытекающие из этой модификации, но я все же считаю перспективным искать таковые, если только когда-либо удастся рассматривать корпускулярную и волновую механики с одной единой точки зрения.

Берлин — Грюневальд, июль 1940 г.

ПОПЫТКА СИНТЕЗА ВОЛНОВОЙ И КОРПУСКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ*

Второе сообщение

Введение

Как я показал в предыдущей работе¹, требование, чтобы (нерелятивистская) волновая механика при неограниченном уменьшении $\hbar$ переходила в классическую корпускулярную механику, ведет с неизбежностью к введению некоторой модификации нынешней теории, основные черты которой я пытался изложить. Так как дальнейшее следование по этому пути теперь достигло определенного завершения, то для меня важно сообщить здесь о полученных результатах. Изложение отличается от того, что было в предыдущих статьях, главным образом тем, что здесь наряду с дифференциальным уравнением Шредингера, служащим основой волновой механике, во главу угла поставлена характерная для модифицированной волновой механики гипотеза и что затем отсюда выводятся выражения для волновой функции и, как предельный случай при $\hbar \rightarrow 0$, уравнения корпускулярной механики. В заключение рассматриваются некоторые частные случаи (свободный электрон, гармонический осциллятор). Всякий раз результаты модифицированной квантовой теории противопоставляются результатам нынешней теории.

Существо проблемы, о которой здесь идет речь, можно разъяснить на одном простом примере. Если мы представим себе электрон, находящийся в возбужденном атоме на высоком энергетическом уровне, соответствующем большому квантовому числу, то он будет вести себя приблизительно как частица, т. е. он будет вращаться вокруг атомного ядра с групповой скоростью. Обычная волновая теория учитывает это тем, что она рассматривает суперпозицию большого числа парциальных волн с близкими частотами и образует из них волновой пакет. С точки зрения математики это вполне допустимо, так как волновое уравнение линейно и однородно. Но одновременно с различными частотами электрону приписываются также и различные энергетические уровни, а это находится в противоречии с поведением электрона на низком энергетическом уровне возбуждения, соответствующем небольшому квантовому числу. Ибо здесь электрон находится, смотря по обстоятельствам, на одном-единственном определенном энергетическом уровне, который можно указать точно, и никогда не находится одновременно на нескольких, в соответствии с тем, что отдельный

* *M. Planck. Ann. Phys.*, 1941, 40, 481—492. Перевод Р. Б. Сегалю.

¹ *M. Planck. Ann. Phys.*, 1940, 37, 261; 1940, 38, 272.

атом в каждое мгновение испускает всегда только одну-единственную спектральную линию и никогда не испускает одновременно несколько линий. Это утверждение относится к основным положениям теории спектров.

Итак, главной трудностью является следующий принципиальный вопрос — может ли связанный в атоме электрон занимать в стационарном состоянии одновременно несколько уровней, или же он обладает, смотря по обстоятельствам, только одной-единственной энергией? Согласно обычной квантовой механике, при большом квантовом числе имеет место первый случай, при малом квантовом числе — последний. То, что эта точка зрения является удовлетворительной, не может утверждать никто до тех пор, пока нельзя будет указать, как же обстоит дело при квантовом числе, которое нельзя считать ни большим, ни малым. Пока этот вопрос не будет выяснен, квантовую механику нельзя считать полностью завершенной теорией.

Предпринимаемая мною попытка сводится к тому, чтобы доказать в общем виде предположение, что находящийся в стационарном состоянии электрон всегда обладает только одной-единственной энергией, и при этом все же обеспечить переход к корпускулярной теории для больших квантовых чисел. Опирается эта гипотеза на принцип сохранения энергии, который ведь теперь считается вполне пригодным также и для атомарных процессов. Этот принцип, пожалуй, не имел бы никакого смысла, если бы энергия не имела вполне определенного значения. Соотношение неопределенностей Гейзенберга не является помехой нашей гипотезе. Ибо о местонахождении электрона здесь вообще нет речи, а так как при стационарном процессе время также не играет никакой роли, то соотношение неопределенностей допускает для дополнительной по отношению ко времени энергии значение, определяемое вполне точно.

Если бы осуществляемая здесь попытка в дальнейшем не привела бы ни к каким плодотворным результатам, то, по моему мнению, оставался бы еще такой выход из создавшейся ситуации — хотя и сохранить положение об однозначности энергии, но наряду с этим рассматривать поставленный выше вопрос как физически бессмысленный, потому что недопустимо рассматривать состояние возбужденного атома как длительное стационарное состояние. Или, другими словами, потому что полное описание возбужденного состояния невозможно без учета излучения, которое все же когда-то происходит, во всяком случае на протяжении конечного промежутка времени, притом тем меньшего, чем выше уровень возбуждения. Тогда в вычисления вошли бы на равных правах два энергетических уровня — начальный и конечный уровни излучения — и тем самым стало бы возможным найти объяснение групповой скорости благодаря наличию различных частот.

Окончательное решение этого вопроса принадлежит будущему. Но то, что этот вопрос когда-нибудь будет поставлен, кажется мне неизбежным, учитывая важность внутренне непротиворечивой формулировки волновой механики.

I. Модифицированная волновая механика

В основе всех дальнейших рассуждений лежит нерелятивистское нестационарное уравнение волновой механики Шредингера

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \Psi - \frac{2V}{\hbar^2} \Psi + \frac{2i}{\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где волновая функция Ψ и (зависящая от времени) потенциальная энергия V предполагаются зависящими от координат произвольного конфигурационного пространства, свойства которого определяются квадратичным выражением для кинетической энергии².

В обычной волновой механике к этому дифференциальному уравнению добавляется условие, чтобы Ψ являлась однозначной и непрерывной во всем конфигурационном пространстве. В модифицированной же волновой механике требуется, чтобы при $\hbar \rightarrow 0$ в каждой точке конфигурационного пространства выполнялось соотношение³

$$\frac{\Psi \operatorname{div} \operatorname{grad} \Psi}{|\operatorname{grad} \Psi|^2} \rightarrow 1. \quad (2)$$

Чтобы можно было удовлетворить этому требованию, надо по меньшей мере отказаться от условий однозначности и непрерывности Ψ . Условие однозначности Ψ не оправдано никакими физическими соображениями. Наоборот, следует заметить, что при определенной заданной энергии вполне возможны два взаимно противоположных направления процесса. Поэтому отказ от условия однозначности не является препятствием, если посредством него можно удовлетворить требованию (2).

Сначала надо доказать, что если справедливо соотношение (2), то волновая механика при неограниченно убывающем $\hbar$ всегда переходит в корпускулярную. Положим

$$\Psi = e^{\frac{i}{\hbar} S}, \quad S = -i\hbar \ln \Psi. \quad (3)$$

Тогда уравнения (1) и (2) перейдут в

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} |\operatorname{grad} S|^2 + V - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{div} \operatorname{grad} S = 0 \quad (4)$$

и

$$\frac{\hbar \operatorname{div} \operatorname{grad} S}{|\operatorname{grad} S|^2} \rightarrow 0. \quad (5)$$

Отсюда при $\hbar \rightarrow 0$ получается дифференциальное уравнение для S во всем конфигурационном пространстве:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} |\operatorname{grad} S|^2 + V = 0. \quad (6)$$

² A. Schrödinger. Ann. Phys., 1926, 79, 491.

³ M. Planck. Ann. Phys., 1940, 38, 273.

Это есть дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби, образующее основу корпускулярной механики. Здесь S является функцией действия. Следовательно, если для некоторой системы с f степенями свободы найдена волновая функция Ψ , являющаяся решением волнового уравнения (1) и содержащая кроме координат $q_1, q_2, \dots, q_f$ и времени t еще f постоянных $c_1, c_2, c_3, \dots, c_f$, то

$$\frac{\partial S}{\partial c_1} = \text{const}, \dots, \frac{\partial S}{\partial c_f} = \text{const} \quad (7)$$

— уравнения движения, представляющие координаты $q_1, \dots, q_f$ как функцию времени t .

Частное решение (1) и (2) есть

$$\Psi = e^{-\frac{ict}{\hbar}} \psi, \quad (8)$$

если ψ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\text{div grad } \psi + \frac{2}{\hbar^2} (c - V) \psi = 0, \quad (9)$$

и если

$$\frac{\psi \text{ div grad } \psi}{|\text{grad } \psi|^2} \rightarrow 1 \quad \text{при } \hbar \rightarrow 0. \quad (10)$$

Тогда функция действия получается, согласно (3), в виде

$$S = -ct - i\hbar \ln \psi, \quad (11)$$

и f уравнений движения, согласно (7), отождествляя c — энергию системы — с c_f , имеют вид

$$\frac{\partial \ln \psi}{\partial c_1} = \text{const}, \quad \frac{\partial \ln \psi}{\partial c_2} = \text{const}, \dots, \quad t + i\hbar \frac{\partial \ln \psi}{\partial c} = \text{const}. \quad (12)$$

Дифференцируя по t , можно отсюда вывести компоненты скорости движения $q_1, q_2, \dots, q_f$ (корпускулярная скорость, групповая скорость).

Для одной-единственной материальной точки, находящейся в евклидовом пространстве с прямоугольными координатами x, y, z , уравнение Шредингера (9) переходит в

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (c - V) \psi = 0, \quad (13)$$

и характерное для модифицированной волновой механики условие (10) — в

$$\frac{\psi \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2} \rightarrow 1 \quad \text{при } \hbar \rightarrow 0. \quad (14)$$

II. Свободный электрон

Для свободного электрона $V = 0$ и, согласно (13),

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mc}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (15)$$

Решение этого дифференциального уравнения:

$$\psi = e^{i(c_1 x + c_2 y + c_3 z)}, \quad (16)$$

где

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = \frac{2mc}{\hbar^2}. \quad (17)$$

Условие (14) выполняется тождественно, значит оно не является стимулом к модификации обычной теории.

Волновая функция Ψ получается из (8) в виде

$$\Psi = e^{-i \left(\frac{ct}{\hbar} - c_1 x - c_2 y - c_3 z \right)}. \quad (18)$$

Поэтому $c/\hbar$ есть частота, c_1, c_2, c_3 — волновые числа волны де Бройля. Фазовая скорость волны равна

$$u = \frac{c}{\hbar \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}} = \sqrt{\frac{c}{2m}}. \quad (19)$$

Корпускулярное движение электрона получается при $\hbar \rightarrow 0$ из уравнения (7) при $f = 3$, причем ради симметрии мы полагаем c_1, c_2, c_3 независимыми, а c — зависимой величиной, в соответствии с (17). Тогда из них следует, учитывая выражения (3) и (18) для S и Ψ ,

$$-\frac{\hbar c_1}{m} t + x = \text{const}, \quad -\frac{\hbar c_2}{m} t + y = \text{const}, \quad -\frac{\hbar c_3}{m} t + z = \text{const},$$

и отсюда получается дифференцированием по времени t корпускулярная, или групповая, скорость

$$v = \frac{\hbar}{m} \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2} = \sqrt{\frac{2c}{m}}, \quad (20)$$

т. е. удвоенная по сравнению с фазовой скоростью u величина, что соответствует значению энергии $c = \frac{1}{2} m v^2$ ⁴.

Обычная волновая механика, которой чужды уравнения движения (7), может дать величину корпускулярной скорости v только посредством суперпозиции многих парциальных волн, обладающих различными частотами. Но тем самым исчезает определенность энергии c . Поэтому в современной волновой механике определенная корпускулярная скорость несовместима с определенной энергией.

⁴ Разница по сравнению с соотношением де Бройля $uv = c^2$ (c — скорость света) проистекает, конечно, из того, что здесь рассчитывается перелятивистский случай. Это противоречие не затрагивает значения v , но оказывается существенным для u .

III. Линейный гармонический осциллятор

Для линейного гармонического осциллятора с массой m потенциальная энергия при удлинении x равна

$$V = \frac{k}{2} x^2,$$

следовательно, волновое уравнение (13) имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(c - \frac{k}{2} x^2 \right) \psi = 0. \quad (21)$$

В этом дифференциальном уравнении энергия, как известно ⁵, обладает собственными значениями

$$c = \frac{2n+1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (22)$$

Значение квадратного корня как собственной частоты корпускулярного колебания осциллятора устанавливается лишь при переходе к корпускулярному движению, так как здесь надо исходить из одной только волновой теории.

Если вместо $\hbar$ ввести квантовое число n , то дифференциальное уравнение (21) примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\nu^2}{a^4} (a^2 - x^2) \psi = 0, \quad (23)$$

где для сокращения положено

$$\nu = 2n + 1 \quad \text{и} \quad a = \sqrt{\frac{2c}{k}}. \quad (24)$$

В обычной волновой механике ψ повсюду однозначен и реален. Тогда из уравнения (23) получается, что для всего пространства ⁶ справедливо

$$\psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \quad (25)$$

где

$$\xi = \sqrt{\nu} \frac{x}{a} \quad (26)$$

и полином Эрмита

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} - \dots \quad (27)$$

Нормирующий множитель здесь и во всех последующих вычислениях не имеет значения. Поэтому он повсюду не учитывается.

⁵ E. Schrödinger. Naturwissenschaften, 1926, 14, 664.

⁶ A. Sommerfeld. Atombau und Spectrallinien, Bd. II, 1939, S. 35; Cl. Scheefer. Einführung in die theoretische Physik, Bd. III, T. 2, 1937, S. 281.

Напротив, в модифицированной волновой механике ψ должно, согласно (14), удовлетворять условию

$$\frac{\psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2} \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad \hbar \rightarrow 0. \quad (28)$$

Поэтому прежде всего надо проверить, как ведет себя величина ψ , если при поддерживаемых неизменными значениях m , k , c , a и x квант действия $\hbar$ неограниченно убывает до нуля, или, что согласно (22) означает то же самое, если порядковое число n , соответственно ν , растет неограниченно до бесконечности. Это исследование осуществить в общем виде с полиномами Эрмита трудно, потому что, согласно (26), при возрастающем ν величина ξ растет до бесконечности. Поэтому мы выполним исследование прежде всего для некоторого частного случая и будем при этом исходить для удобства прямо из дифференциального уравнения (23).

Сначала возьмем случай $x \gg a$. Тогда (23) переходит в

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\nu^2}{a^4} x^2 \psi = 0. \quad (29)$$

Отсюда следует для произвольных ν , вплоть до членов более высокого порядка

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} &= -\left(\frac{\nu}{a^2} + \frac{1}{2x^2}\right) \sqrt{x} \cdot e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{\nu^2}{a^4} \sqrt{x^3} \cdot e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}. \end{aligned} \quad (30)$$

Если эти выражения подставить в (28), то действительно получится значение 1. Следовательно, для $x \gg a$ выражение волновой функции ψ посредством полиномов (25) остается пригодным также и в модифицированной волновой механике.

Теперь возьмем другой крайний случай $x \ll a$. Тогда (23) переходит в

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\nu^2}{a^2} \psi = 0. \quad (31)$$

Отсюда для произвольных ν получаются два различных действительных решения:

$$\psi = \cos \frac{\nu x}{a} \quad \text{и} \quad \psi = \sin \frac{\nu x}{a}. \quad (32)$$

Они соответствуют выражениям, в которые переходит полином Эрмита (27) при $\xi \ll 1$ в зависимости от того, является n четным или нечетным. Но сравнение с (28) показывает, что ни одно из этих обоих выражений при $v \rightarrow \infty$ не удовлетворяет условию (28), и отсюда следует, что здесь модифицированная волновая механика отличается от обычной.

Чтобы иметь возможность удовлетворить условию (28), мы должны были бы исходить из общего решения дифференциального уравнения (31)

$$\psi = A \cos \frac{vx}{a} + B \sin \frac{vx}{a}, \quad (33)$$

где A и B — постоянные интегрирования ⁷.

Тогда условие (28) принимает вид

$$- \left(A \cos \frac{vx}{a} + B \sin \frac{vx}{a} \right)^2 : \left(A \sin \frac{vx}{a} - B \cos \frac{vx}{a} \right)^2 \rightarrow 1.$$

Оно выполняется тогда и только тогда, если

$$B = \pm iA.$$

Отсюда в модифицированной волновой механике получается, согласно (33), для $x \ll a$ двузначное выражение для волновой функции, независимо от несущественного (реального или комплексного) нормировочного множителя:

$$\psi = \cos \frac{vx}{a} \pm i \sin \frac{vx}{a} = e^{\pm i \frac{vx}{a}}. \quad (34)$$

После того как мы таким образом установили пригодные в модифицированной волновой механике волновые функции ψ для крайних случаев $x \gg a$ и $x \ll a$, сделаем то же самое для произвольного значения x . При этом должна получаться, как мы видели, существенная разница, в зависимости от условия $x \gtrless a$. Напрашивается предположение, чтобы для $x > a$ сохранить однозначное выражение (25) обычной волновой механики, а для $x < a$, напротив, ввести по аналогии с (34) двузначное комплексное выражение

$$\psi = \psi_1 \pm i\psi_2, \quad (35)$$

⁷ Против этого подхода нельзя выдвинуть возражение, что оба частных решения не могли бы быть справедливыми одновременно, но справедливы лишь всегда порознь: либо, если n четное, имеем $\cos$, либо, если n нечетное, имеем $\sin$. Ибо такое утверждение основано на неоправданном предположении, что для $x \ll a$ волновая функция ψ выражается полиномом Эрмита. Необходимо же только предположение, что ψ удовлетворяет дифференциальному уравнению (31), а ему удовлетворяет как $\cos$, так и $\sin$, независимо от того, является ли n четным или нечетным.

где ψ_1 и ψ_2 — два реальных решения дифференциального уравнения (23):

$$\psi_1 = 1 - \frac{v^2}{2!} \left(\frac{x}{a}\right)^2 + \frac{v^2+2}{4!} v^2 \left(\frac{x}{a}\right)^4 - \frac{v^2+14}{6!} v^4 \left(\frac{x}{a}\right)^6 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left(\frac{x}{a}\right)^{2k}, \quad (36)$$

$$a_k = (-1)^k v^k \sum_{i=0}^{i=k} \frac{(v-1)(v-5)(v-9)\dots(v+3-4i)}{(2i)! 2^{k-i} (k-i)!},$$

$$\psi_2 = v \left(\frac{x}{a}\right) - \frac{v^3}{3!} \left(\frac{x}{a}\right)^3 + \frac{v^2+6}{5!} v^3 \left(\frac{x}{a}\right)^5 -$$

$$- \frac{v^2+26}{7!} v^5 \left(\frac{x}{a}\right)^7 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \left(\frac{x}{a}\right)^{2k+1}, \quad (37)$$

$$b_k = (-1)^k v^{k+1} \sum_{i=0}^{i=k} \frac{(v-3)(v-7)(v-11)\dots(v+1-4i)}{(2i+1)! 2^{k-1} (k-i)!}.$$

Это два бесконечных ряда, возникающих в зависимости от того, является ли n четным либо нечетным, если разложить экспоненциальную функцию в выражении (25) для ψ в ряд по степеням ξ^2 и почленно его перемножить с соответствующим образом нормированным полиномом Эрмита. Для $x \ll a$ получается

$$\psi_1 = \cos \frac{vx}{a}, \quad \psi_2 = \sin \frac{vx}{a},$$

и тем самым ψ переходит в (32), как это и должно быть.

Но оба разложения в ряд, (36) и (37), пригодны только для конечных значений v . Чтобы найти волновую функцию ψ для неограниченно возрастающего числа v , лучше всего снова исходить непосредственно из дифференциального уравнения (23) и проинтегрировать его для $v \gg 1$ при произвольных x . Если с этой целью в виде обобщения (34) положить

$$\psi = e^{vw}, \quad (38)$$

где функцию w мы считаем не зависящей от v , и если, кроме того, вместо $x < a$ ввести в качестве независимой переменной угол φ (изменяющийся между $-\pi/2$ и $\pi/2$):

$$\frac{x}{a} = \sin \varphi, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{a \cos \varphi}, \quad (39)$$

то дифференциальное уравнение (23) перейдет в

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \varphi}\right)^2 + \cos^4 \varphi + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} + \operatorname{tg} \varphi \frac{\partial w}{\partial \varphi}\right) = 0. \quad (40)$$

Для $\nu \gg 1$ отсюда в первом приближении получается

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \varphi}\right)^2 + \cos^4 \varphi = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm i \cos^2 \varphi, \quad (41)$$

$$w = \pm \frac{i}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) + \text{const} \quad (42)$$

и, согласно (38), при произвольной нормировке,

$$\psi = e^{\pm \frac{i\nu}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi)}. \quad (43)$$

Чтобы проверить, удовлетворяет ли это выражение для волновой функции требованию (28), образуем, используя (38), (39) и (41),

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \nu \psi \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\nu}{a \cos \varphi} \psi \frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm \frac{i\nu}{a} \psi \cos \varphi$$

и, в первом приближении,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\nu^2}{a^2} \cos^2 \varphi \cdot \psi.$$

Так как эти значения тождественно удовлетворяют условию (28), то двузначное комплексное выражение (43) для ψ представляет собой волновую функцию для $x < a$ и $\nu \gg 1$ в модифицированной волновой механике.

В обычной волновой механике ψ , напротив, всегда однозначна и реальна. В (43) же содержатся два различных реальных решения, а именно:

$$\cos \frac{\nu}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) = \cos \frac{\nu}{2} \left(\arcsin \frac{x}{a} + \frac{x}{a} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2} \right) = \psi_1 \quad (44)$$

и

$$\sin \frac{\nu}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) = \sin \frac{\nu}{2} \left(\arcsin \frac{x}{a} + \frac{x}{a} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2} \right) = \psi_2. \quad (45)$$

Заклученная здесь неопределенность устраняется тем, что волновая функция, согласно (25), для четных n является четной, для нечетных n — нечетной функцией от x . Поэтому в обычной волновой механике для $x < a$ и $\nu \gg 1$ волновая функция для четных n представляется в виде ψ_1 , для нечетных n — в виде ψ_2 . В частном случае $x \ll a$ ее значение, как это и должно быть, переходит в найденное раньше для произвольных ν выражение (32).

Ради полноты вычислим волновую функцию для $\nu \gg 1$ еще для случая, когда $x > a$. Тогда кажется естественным, сохраняя (38), положить

$$\frac{x}{a} = \text{ch } \varphi, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{a \text{ sh } \varphi}, \quad (46)$$

благодаря чему дифференциальное уравнение (23) переходит в

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \varphi}\right)^2 - \operatorname{sh}^4 \varphi + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} - \operatorname{cth} \varphi \frac{\partial w}{\partial \varphi}\right) = 0.$$

Для $v \gg 1$ отсюда получается в первом приближении

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \varphi}\right)^2 - \operatorname{sh}^4 \varphi = 0.$$

Поэтому

$$\frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm \operatorname{sh}^2 \varphi, \quad (47)$$

$$w = \pm \frac{1}{2} (\varphi - \operatorname{sh} \varphi \operatorname{ch} \varphi) + \text{const} \quad (48)$$

и, согласно (38), так как ψ также и в бесконечности ($x = \infty$, $\varphi = \infty$) непрерывна,

$$\psi = e^{\frac{v}{2} (\varphi - \operatorname{sh} \varphi \operatorname{ch} \varphi)}. \quad (49)$$

Это однозначное реальное выражение пригодно, как мы видели, вообще для $x > a$ в модифицированной механике, так же как и в обычной волновой механике. Оно удовлетворяет условию (28) и для $x \gg a$, как это и должно быть, переходит в выражение (30), так как тогда $\operatorname{sh} \varphi = \operatorname{ch} \varphi = \frac{x}{a} \gg \varphi$.

Преимущество модифицированной волновой механики заключается в том, что при $\hbar \rightarrow 0$ из нее непосредственно следует корпускулярная механика, и при этом нет надобности совершать обходной маневр посредством введения различных частот, соответственно энергий. А именно, из выражения (43) для волновой функции ψ при $v \gg 1$ получаются уравнения движения (12)

$$t \pm \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\hbar v}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) \right) = \text{const}, \quad (50)$$

или, с учетом (22) и (24)₁,

$$t \pm \sqrt{\frac{m}{k}} \frac{\partial}{\partial c} (c (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi)) = \text{const}. \quad (51)$$

Дифференцирование φ по c производится при постоянной конфигурационной координате x . В соответствии с (39) это дает

$$\cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial c} = - \frac{x}{a^2} \frac{\partial a}{\partial c} = - \frac{\sin \varphi}{a} \frac{\partial a}{\partial c} = - \sin \varphi \frac{\partial \ln a}{\partial c}$$

и, согласно (24),

$$\frac{\partial \varphi}{\partial c} = - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{c}.$$

С этими значениями уравнения движения принимают вид

$$t \pm \sqrt{\frac{m}{k}} \cdot \varphi = \text{const},$$

или, согласно (39),

$$x = a \sin \left(\pm \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot t + \text{const} \right). \quad (52)$$

Следовательно, корпускулярное движение есть гармоническое колебание с амплитудой a и частотой $\sqrt{k/m}$.

Чтобы получить этот результат, опираясь на представления обычной волновой механики, надо, как показал Шредингер, образовать соответствующий волновой пакет. При этом колеблющемуся электрону приписываются в одно и то же время различные частоты или, соответственно, энергетические уровни, а в распределении амплитуд колебаний по различным частотам с самого начала господствует полная неопределенность, которую можно устранить лишь благодаря особому искусственному приему, тогда как в модифицированной волновой механике все операции выполняются по единообразной схеме.

Берлин — Грюневальд, октябрь 1941 г.

К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ КВАНТА ДЕЙСТВИЯ*

Последняя редакция

Поскольку с появлением элементарного кванта действия в физике наступила новая эпоха, то я чувствую потребность и обязанность перед физиками более позднего поколения описать в одной итоговой статье тот многократно и с увлечением проделанный путь, который привел меня к вычислению этой универсальной постоянной (насколько это сохранилось в моей памяти).

I

Для этого я должен начать с несколько более раннего времени — вернуться к моим университетским студенческим годам. С давних пор в физике меня прежде всего интересовали всеобщие законы, имеющие значение для всех процессов, протекающих в природе, и не зависящие от свойств тел, в этих процессах участвующих. Такое принципиальное отношение было мне привито моим учителем математики Максимилиановской гимназии в Мюнхене Г. Мюллером. Поэтому оба начала термодинамики меня увлекли в чрезвычайной степени. Но в то время как первое начало — закон сохранения энергии — имело очень простой и легко постижимый смысл и потому не оставляло никаких возможностей для особых толкований, правильное понимание второго начала требовало тщательного изучения. Я познакомился с этим началом на последнем году моего обучения (1878 г.) по напечатанным лекциям Р. Клаузиуса, которые и без этого меня особенно привлекали благодаря превосходной ясности изложения и силе убеждения¹.

Второе начало Клаузиуса основано на гипотезе, что «тепло само собой не переходит от более холодного тела к более тепловому». Эта гипотеза нуждается в особом разъяснении. Ибо она выражает не только то, что тепло не переходит непосредственно от более холодного к более тепловому телу, но также и то, что передать тепло от более холодного тела более нагретому невозможно никаким способом, например с помощью специально придуманного кругового процесса, так чтобы при этом в окружающих телах не произошли какие-либо другие изменения, служащие компенсацией и обладающие тем свойством, что они не могут быть обратимы без того, чтобы

* *M. Planck. Naturwissenschaften, 1943, 31, 153—159. Перевод Р. Б. Сегалю.*

¹ *R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, 1876.*

после них не осталось других изменений. Только тогда, когда мы предположим такое расширенное толкование гипотезы, становится возможным дать общее доказательство второго начала. Многочисленные нападки, которым подвергалось доказательство Клаузиуса, по существу основаны на недооценке полного содержания его гипотезы.

Стремясь внести наибольшую возможную ясность в этот вопрос, я пришел к такой формулировке гипотезы, которая мне кажется более простой и более удобной. Она гласит: «Процесс передачи тепла никаким способом нельзя сделать полностью обратимым». Этим выражается то же самое, что и в формулировке Клаузиуса, но нет надобности в особых дополнительных разъяснениях. Только надо обратить должное внимание на слова «никаким способом» и «полностью». Они выражают ту мысль, что пытаясь сделать процесс обратимым, можно использовать любое вспомогательное средство: механическое, термическое, электрическое, химическое, но только с тем условием, что после завершения опыта применяемое вспомогательное средство снова находится в том же самом состоянии, что и в начале, до его применения. Равным образом повсюду, во всех окружающих телах, также должно быть восстановлено начальное состояние процесса. Процесс, который никаким способом нельзя сделать полностью обратимым, я называл «естественным», сегодня его называют «необратимым».

Но пока еще до сих пор можно встретить ошибочное понимание закона Клаузиуса, являющееся следствием слишком узкой его интерпретации, с которой я неустанно боролся на протяжении всей своей жизни. Ибо вплоть до сегодняшнего дня встречается вместо приведенного выше определения необратимости следующее: «Необратимым является процесс, который не может протекать в обратном направлении». Этого недостаточно. Ибо, как это заведомо ясно, легко себе представить, что процесс, который не может протекать в обратном направлении, может быть сделан полностью обратимым каким-либо способом, с помощью специально придуманного устройства. Именно на этом более глубоком понимании необратимости основано то, что второе начало имеет значение не только для тепловых явлений, но и для всех произвольных процессов, происходящих в природе.

В соответствии с вышеприведенным определением все процессы, происходящие в природе, распадутся на два класса: обратимые и необратимые процессы (в то время я говорил: нейтральные и естественные процессы) — в зависимости от того, можно ли их каким-либо образом сделать обратимыми или нет. Отсюда следует, и это существенно, что решение о том, является ли процесс необратимым или обратимым, зависит только от свойств начального и конечного состояний. Нет вовсе никакой необходимости знать что либо о виде и о протекании процесса. Ибо речь идет только о том, возможно ли, отправляясь от конечного состояния, каким-либо образом восстановить начальное состояние во всех телах, или это невозможно. Во втором случае, в случае необратимого процесса, конечное состояние в известном смысле отличается от начального состояния — природа отдает ему, так сказать, некоторое «предпочтение». В первом же слу-

чае, в случае обратимого процесса, оба состояния равноправны. В качестве меры для величины этого предпочтения берется энтропия Клаузиуса, а смысл второго начала выражается законом о том, что при всяком процессе, происходящем в природе, сумма энтропий всех участвующих в процессе тел возрастает, и лишь в предельном случае, для обратимого процесса, остается неизменной. Приведенные здесь соображения мною были развиты в моей докторской диссертации в Мюнхене ².

Эффект, произведенный этим сочинением среди тогдашней физической общественности, был равен нулю. Мои университетские учителя, физик Ф. Жоли и математики Л. Зейдель и Г. Бауэр, которым я обязан основами моего научного образования, не имели никакого понятия о содержании моего сочинения, как это мне точно известно из разговора с ними. Они пропустили его в качестве диссертации, пожалуй, лишь потому, что знали меня по моим другим работам в физическом практикуме и на математическом семинаре. Но даже у тех физиков, которым моя тема была ближе, я не вызвал никакого интереса, не говоря уже об одобрении. Гельмгольц, пожалуй, вообще не читал сочинения, Кирхгоф категорически отклонил его содержание, заметив, что понятие энтропии, величина которой может быть измерена, а потому и определена только посредством обратимого процесса, не должно применяться к необратимому процессу. Добраться до Клаузиуса мне не удалось — в отношении личных контактов он был очень сдержан. Предпринятая однажды попытка представиться ему в Бонне не привела ни к какому результату, так как я не застал его дома. С К. Нейманом в Лейпциге у меня состоялась переписка относительно затронутой темы, которая оказалась совершенно безрезультатной.

Все же этот мой опыт не помешал мне, глубоко убежденному в значении поставленной задачи, продолжать изучение энтропии, которую я рассматривал, наряду с энергией, как важнейшую характеристику физической системы. Так как максимум энтропии соответствует установлению конечного равновесия, то, зная энтропию, можно получить все законы физического и химического равновесия. Этим я и занимался в последующие годы в различных работах, сначала посвященных изменениям агрегатного состояния, затем газовым смесям и, наконец, растворам. Везде обнаруживались интересные результаты, например в теории диссоциации. Но, к моему сожалению, как я это лишь впоследствии обнаружил, великий американский теоретик, Джозайя Уиллард Гиббс, меня опередил и уже раньше сформулировал те же самые законы ³, даже частично в более общей редакции, так что и в этой области на мою долю не выпало никаких особых успехов.

² Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. München, Th. Ackermann. 1879.

³ J. W. Gibbs. Transactions of the Connecticut Academy. 1873, 1876, 1878. Немецкий перевод В. Оствальда: Thermodynamische Studien. Leipzig, 1892.

II

Тем временем в области теплового излучения я натолкнулся на неизведанную целину. Уже в 1860 г. Кирхгоф обнаружил, что в пустой полости, со всех сторон замкнутой отражающими стенками и содержащей совершенно произвольные излучающие и поглощающие тела, со временем благодаря необратимым процессам устанавливается стационарное состояние излучения, зависящее от одной-единственной переменной, общей для всех тел температуры. Это то же самое состояние излучения, которое имеет место в вакууме, окруженном черными стенками, имеющими данную температуру. Ему соответствует вполне определенное распределение лучистой энергии по отдельным частотам ν спектра. Значит, это так называемое нормальное распределение энергии представляется одной универсальной ни от какого материала не зависящей функцией температуры T и частоты ν . А так как, по моему убеждению, закон природы выглядит тем более простым, чем более он всеобъемлющ, то задача отыскания этой функции мне казалась особенно заманчивой.

Прямым путем к этой цели, как мне представлялось, вела электромагнитная теория света Максвелла, которая несколькими годами ранее одержала окончательную победу благодаря великому открытию Герца. Итак, я представил себе эвакуированную полость, содержащую совершающие электрические колебания тела, излучающие и поглощающие энергию, и выбрал в качестве таких тел, поскольку от их свойств ничего не зависело, по возможности наиболее простые, а именно линейные резонаторы или осцилляторы с определенной собственной частотой ν и слабым затуханием, обусловленным только излучением.

Я надеялся на то, что применение теории Максвелла к любому произвольно взятому начальному состоянию этой системы приведет к необратимым процессам излучения, следствием которых явилось бы стационарное состояние термодинамического равновесия, в котором излучение полости обладает искомым нормальным распределением энергии, соответствующим распределению энергии в излучении черного тела.

В соответствии с этим я начал прежде всего с исследования поглощения и излучения электрических волн при резонансе ⁴. При этом я полагал, что взаимодействие между возбуждаемым электромагнитной волной осциллятором, поглощающим и излучающим энергию, и возбуждающей его электромагнитной волной представляет собой необратимый процесс ⁵. Но такое предположение, высказанное в столь общем виде, является ошибочным, на что тотчас решительно указал Л. Больцман ⁶. Ибо весь процесс столь же хорошо может протекать и в прямо противоположном направлении. Для этого необходимо лишь в какой-то момент времени изменить на противоположные знаки всех напряженностей магнитного поля,

⁴ *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1895, 21. III.*

⁵ Там же, 1897, 4. III, 59.

⁶ *Boltzmann. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1895, 21. III.*

сохранив знаки напряженностей электрического поля. Тогда испущенную в виде концентрических сферических волн энергию осциллятор снова впитывает обратно в виде точно таких же сферических волн и отобранную от возбуждающего излучения энергию снова возвращает обратно. Значит, о необратимости при подобного рода процессах не может быть и речи.

Поэтому, чтобы в теории теплового излучения вообще стало возможно двигаться по намеченному пути вперед, необходимо ввести ограничивающее условие, которое бы заранее отвергало подобные исключительные, в природе, пожалуй, никогда не происходящие процессы, такие, как концентрические сходящиеся сферические волны, а вместе с тем также и возможность одновременного изменения знака у всех напряженностей магнитного поля. Это было мною сделано посредством выдвижения гипотезы о «естественном излучении»⁷, содержание которой сводится к тому, что отдельные гармонические парциальные колебания, из которых складывается волна теплового излучения, являются совершенно некогерентными. На основе этой гипотезы я затем получил законы процессов излучения в эвакуированной полости, содержащей линейные осцилляторы с определенными собственными частотами и слабым затуханием, — сначала для полого шара, в центре которого находится такой осциллятор, так как в этом случае дифференциальные уравнения процесса легко интегрируются, а затем и для общего случая произвольной полости с произвольно большим числом осцилляторов⁸. В результате этого исследования получилось, что на самом деле взаимодействие осциллятора с возбуждающим его излучением всегда является необратимым процессом, заключающимся по существу в том, что имеющиеся первоначально пространственные и временные флуктуации интенсивности излучения со временем выравниваются, сглаживаются. И когда наступает, наконец, стационарное состояние, то осциллятор с собственной частотой ν и с совершенно произвольным малым декрементом затухания обладает энергией⁹

$$U = \frac{c^2}{\nu^2} K_\nu, \quad (1)$$

где c — скорость света, а $K_\nu d\nu d\sigma d\Omega dt$ — количество энергии, проносимое линейно-поляризованным лучом, имеющим спектральный интервал $d\nu$, через перпендикулярно к нему расположенную элементарную площадку $d\sigma$, находящуюся где-либо внутри заполненной излучением полости, и проходящее внутри телесного угла $d\Omega$ за время dt . Суть этого уравнения, сослужившего мне неоценимую службу, заключается в том, что согласно ему энергия осциллятора, совершающего вынужденные колебания, зависит только от интенсивности излучения K_ν и его частоты ν и не зависит ни от каких прочих его свойств.

⁷ *M. Planck*. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, 7. VII.

⁸ Там же, 1899, 18. V.

⁹ Там же, уравнение (34).

Вследствие необратимости этого процесса легко можно указать такую функцию состояния, которая со временем непрерывно возрастает и которую поэтому можно толковать как энтропию. Энтропия всей рассматриваемой системы складывается из суммы энтропий всех осцилляторов и энтропии излучения внутри полости. Для энтропии одного осциллятора я нашел ¹⁰

$$S = - \frac{U}{a\nu} \ln \frac{U}{eb\nu}, \quad (2)$$

где a и b — две универсальные постоянные, e — основание натуральных логарифмов, постоянная e введена в виде множителя только ради удобства. Выражение для энтропии излучения внутри полости получалось совершенно аналогично из предположения, что каждый луч одновременно со своей энергией несет с собой соответствующую энтропию, вследствие чего затем аналогично объемной плотности энергии определялась объемная плотность энтропии.

На основе этих утверждений я смог доказать, что энтропия всей системы, при всяком произвольно выбранном начальном состоянии как осцилляторов, так и излучения полости, со временем возрастает. Стационарное конечное состояние, т. е. состояние термодинамического равновесия, в котором энтропия достигает своего максимума, во всех частях системы определяется одним-единственным параметром T , задаваемым посредством соотношения

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Поэтому параметр T является, говоря на языке термодинамики, абсолютной температурой. Если подставить в это уравнение значение S из (2) и учесть соотношение (1), то для интенсивности излучения с частотой ν получается

$$K_\nu = \frac{b\nu^3}{c^2} e^{\frac{-a\nu}{T}}. \quad (4)$$

Это есть установленный В. Вином уже в 1896 г. закон нормального распределения энергии, который в существенных своих чертах подтверждался имеющимися к тому времени (май 1899 г.) измерениями. В общем, казалось, все в полном порядке.

Но уже вскоре после этого сначала О. Луммер и Э. Прингсхейм, а затем и Ф. Пашен обратили внимание на некоторые отклонения от закона распределения Вина, которые они обнаружили при проведении своих опытов в области больших длин волн и которые по мере постоянно возрастающей точности измерений становились столь отчетливыми, что порождали серьезное сомнение в универсальности формулы (4). Это побудило меня

¹⁰ *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, 18. V, уравнение (41).*

выяснить, нельзя ли выражение (2) для энтропии осциллятора заменить другим, улучшенным выражением.

При дальнейшей моей работе над этой проблемой судьба распорядилась так, чтобы ранее неприятное для меня внешнее обстоятельство — отсутствие интереса товарищей по профессии к избранному мною направлению исследования — теперь, совсем наоборот, пошло на пользу моей работе как некоторое облегчение. В то время много выдающихся физиков, как экспериментаторов, так и теоретиков, обратилось к проблеме распределения энергии в нормальном спектре. Но все искали решение, пытаюсь найти интенсивность излучения K , как функцию температуры T , тогда как я видел более глубокий смысл в зависимости энтропии S от энергии U . Так как в то время значение понятия энтропии еще не получило должной оценки, то никто не интересовался методом, которым я пользовался, и я мог производить свои вычисления со всей тщательностью и основательностью, не опасаясь, что кто-либо мне помешает или меня перегонит.

Итак, чтобы глубже вникнуть в свойства энтропии, я прежде всего вычислил в совершенно общем виде, не пользуясь выражением (2), изменение энтропии, происходящее во всей системе в целом, когда находящийся в стационарном поле излучения осциллятор, энергия которого на небольшую величину ΔU превышает соответствующее полю излучения значение U , получает от поля излучения энергию dU . Это изменение энтропии получается равным ¹¹

$$\frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2} \Delta U dU.$$

Так как теперь при происходящих в действительности изменениях dU и ΔU , во всяком случае, имеют противоположные знаки, и так как, согласно второму началу термодинамики, вышеприведенное выражение всегда положительно, то с необходимостью следует

$$\frac{d^2 S}{dU^2} < 0.$$

На самом деле выражение (2) для энтропии, ведущее к закону распределения Вина, дает

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = - \frac{1}{avU}. \quad (5)$$

Поразительная простота этого соотношения навела меня на мысль вывести его непосредственно, опираясь на соответствующие наглядные рассуждения. Это я также осуществил и таким образом пришел другим путем снова к соотношению (2) и, тем самым, к закону распределения Вина. Но здесь я этих рассуждений воспроизводить не буду, так как они хотя и в некоторой степени убедительны, но ни в коей мере не неоспоримы. То, что они в действительности неверны, следует из того факта, что закон распределения Вина не подтверждается измерениями во всех деталях. Таким об-

¹¹ *M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 730.*

разом, мои попытки улучшить формулу (2) застряли на мертвой точке и я был близок к тому, чтобы от них отказаться окончательно.

Но тут произошло событие, которое должно было привести к решающему повороту в этом деле. На заседании Немецкого физического общества 19 октября 1900 г. Ф. Курльбаум сообщил о результатах измерений энергии в области очень больших длин волн, выполненных им совместно с Г. Рубенсом, из которых среди прочего следовало, что с повышением температуры зависимость интенсивности излучения черного тела от температуры T всегда становится все более близкой к пропорциональной, в явном противоречии с законом распределения Вина (4), согласно которому интенсивность излучения должна всегда оставаться конечной. Так как мне этот результат стал известен благодаря устному сообщению авторов уже за несколько дней до заседания, то у меня было время еще перед заседанием использовать его последствия в моем методе и вычислить энтропию совершающего вынужденные колебания резонатора. Если для высоких температур T интенсивность излучения K_ν становится пропорциональной температуре, то, согласно (1), энергия осциллятора тоже ей пропорциональна; значит

$$U = CT$$

и отсюда, учитывая (3) и интегрируя,

$$S = C \ln U.$$

Следовательно,

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{C}{U^2}. \quad (6)$$

Итак, это соотношение имеет место для больших значений U вместо соотношения (5), справедливого для малых значений U . Если же искать более общее соотношение, которое содержит оба названных соотношения, (5) и (6), в качестве крайних случаев, то простейшим является следующее:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{1}{a\nu U + \frac{U^2}{C}}$$

и после интегрирования —

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \frac{1}{a\nu} \ln \left(1 + \frac{a'\nu}{U} \right), \quad (7)$$

где для краткости взята постоянная $aC = a'$.

Это есть, если вместо U снова ввести K_ν в соответствии с (1), формула для закона распределения энергии, которую я, пересчитанную на длины волн, предложил на упомянутом заседании Немецкого физического общества ¹² в ходе последовавшей за докладом Курльбаума плодотворной дискуссии и которую я рекомендовал проверить.

¹² *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 202.*

Утром следующего дня меня разыскал коллега Рубенс и рассказал, что он после окончания заседания еще в ту же самую ночь тщательно сравнил мою формулу со своими данными измерений и везде нашел удовлетворительное совпадение. Также и Луммер и Прингсхейм, которые первоначально полагали, что они обнаружили расхождения¹³, вскоре отказались от этого мнения, так как, как мне это сообщил устно Прингсхейм, выяснилось, что найденные расхождения были вызваны ошибками при подсчетах. Затем формула (7) многократно подтверждалась более поздними измерениями, с тем большей точностью, чем тоньше были экспериментальные методы¹⁴.

III

Итак, вопрос о законе спектрального распределения энергии в излучении черного тела следовало рассматривать окончательно решенным.

Но оставалась важнейшая в теоретическом отношении проблема: дать надлежащее обоснование этого закона, и это была несравненно более тяжелая задача, ибо при этом речь шла о теоретическом выводе выражения для энтропии осциллятора, получающегося из (7) после интегрирования. Это выражение можно записать в следующем виде:

$$S = \frac{a'}{a} \left[\left(\frac{U}{a'v} + 1 \right) \ln \left(\frac{U}{a'v} + 1 \right) - \frac{U}{a'v} \ln \frac{U}{a'v} \right]. \quad (8)$$

Чтобы этому выражению можно было придать физический смысл, необходимы были совершенно новые представления о сущности энтропии, которые можно было бы применить и в области электродинамики.

Среди всех физиков того времени Людвиг Больцман был тем, кто понимал смысл энтропии лучше всех. Он толковал энтропию находящейся в определенном состоянии физической системы как меру вероятности этого состояния и видел содержание второго начала в том, что при всяком происходящем в природе изменении система переходит в более вероятное состояние. И, действительно, ему удалось в его кинетической теории газов определить функцию состояния H ¹⁵, обладающую свойством убывать по величине при всяком изменении состояния системы.

Поэтому функцию H можно рассматривать как взятую с отрицательным знаком энтропию. Конечно, он должен был, чтобы иметь возможность доказать свою знаменитую H -теорему, прибегнуть к известной гипотезе о том, что молекулы газа находятся в состоянии «молекулярного беспорядка».

Сам я до той поры не заботился о взаимосвязи между энтропией и вероятностью. Для меня эта взаимосвязь не таила в себе ничего заманчиво-

¹³ M. V. Laue. Naturwissenschaften, 1941, 29, 137.

¹⁴ H. Rubens, G. Michel. Phys. Z., 1921, 22, 569.

¹⁵ L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie, T. 1. Leipzig, 1896, S. 33.

го, потому что всякий вероятностный закон допускает также и исключения, я же в то время приписывал второму началу всеобщее значение, без каких бы то ни было исключений. То, что доказательство необратимости рассматриваемых мною процессов излучения становилось возможным также только при допущении гипотезы о «естественном излучении», что, следовательно, такая ограничивающая гипотеза в теории излучения столь же необходима и играет там ту же самую роль, что и гипотеза о молекулярном беспорядке в теории газов, — все это стало мне совершенно ясно лишь со временем.

Так как теперь у меня не было никакого другого выхода, то я решил попробовать метод Больцмана и положил в самом общем виде для произвольного состояния произвольной физической системы

$$S = k \ln W, \quad (9)$$

где W означает надлежащим образом вычисленную вероятность состояния [системы].

Если это соотношение действительно должно иметь общее значение, то, так как энтропия есть аддитивная величина, а вероятность — мультипликативная, постоянная k должна быть универсальной величиной, зависящей только от выбора единиц измерения. Ее нередко, по понятным причинам, называют постоянной Больцмана. К этому, конечно, надо заметить, что Больцман эту постоянную никогда не вводил и, как мне известно, вообще не думал интересоваться ее численным значением. Ибо тогда ему пришлось бы выяснять число действительных атомов — задача, которую он полностью предоставил своему коллеге Й. Лошмидту, в то время как сам он при своих вычислениях всегда придерживался взгляда, что кинетическая теория газов представляет собой только механическую картину. Поэтому его вполне устраивало иметь дело с грамм-атомами. Буквой k стали пользоваться лишь постепенно. Еще долгие годы после ее введения было принято вести подсчеты, пользуясь вместо нее числом Лошмидта L , обозначающим число атомов, соответствующее одному грамм-атому.

Итак, чтобы применить соотношение (9) к рассматриваемому случаю, я представил себе систему, состоящую из очень большого числа N одинаковых осцилляторов, и пытался вычислить вероятность того, что эта система обладает заданной энергией U_N . Так как теперь величина вероятности могла быть найдена путем расчета, то прежде всего было необходимо рассматривать энергию U_N как сумму дискретных равных друг другу элементов ε , количество которых можно было бы обозначить тоже очень большим числом P . Итак,

$$U_N = NU = P\varepsilon, \quad (10)$$

где U — средняя энергия осциллятора.

Тогда мерой искомой вероятности W представляется, без всяких дальнейших проволочек, число различных способов, которыми P элементов

энергии могли бы распределиться по N осцилляторам (полагаемых перенумерованными)¹⁶; значит

$$W = \frac{(P+N)!}{P! N!}. \quad (11)$$

Отсюда, согласно (9), энтропия системы осцилляторов

$$S_N = NS = k \ln \frac{(P+N)!}{P! N!}$$

и по формуле Стирлинга имеем

$$NS = k \{ (P+N) \ln (P+N) - P \ln P - N \ln N,$$

или

$$S = k \left\{ \left(\frac{P}{N} + 1 \right) \ln \left(\frac{P}{N} + 1 \right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right\}. \quad (12)$$

Подобие обоих выражений, (8) и (12), бросается в глаза. Значит, остается всего лишь ввести такие соотношения, которые необходимы, чтобы сделать эти выражения полностью идентичными.

Это произойдет, если положить

$$k = \frac{a'}{a} \quad \text{и} \quad \frac{P}{N} = \frac{U}{a'v}.$$

Отсюда, согласно (10), получается величина элемента энергии $\varepsilon = a'v$. Не зависящую от природы осциллятора постоянную a' я обозначил буквой h и назвал ее, поскольку она имеет размерность произведения энергии на время, элементарным квантом действия, или элементом действия, в отличие от элемента энергии $h\nu$. Используя измеренные значения постоянных a и a' в законе излучения (7), для k и h получим значения

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}.$$

Что касается экспериментальной проверки этой теории, то в то время она была возможна на первых порах в очень ограниченной мере, так как для этого имелась всего лишь одна постоянная k , численное значение которой было до некоторой степени известно, с точностью до порядка величины. Ибо она обозначает, согласно Больцману¹⁷, так называемую абсолютную газовую постоянную, только теперь относящуюся не к грамм-молекуле, как там, т. е. $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/град}$, а к одной-единственной молекуле.

Поэтому отношение $k/R = 1,62 \cdot 10^{-24}$ есть множитель перехода, приводящий массу одной грамм-молекулы к массе действительной молекулы, тождественный обратному значению числа Лошмидта L ¹⁸. Отсюда я вычислил также величину элементарного кванта электричества — путем умножения множителя перехода на заряд $2,895 \cdot 10^{14}$ (в электростатиче-

¹⁶ M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 240.

¹⁷ L. Boltzmann. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1877, 76, 428.

¹⁸ Теперь это число называют числом Авогадро. (Прим. перев.)

ских единицах) одного одновалентного грамм-иона. Я нашел [величину кванта электричества] равной $4,69 \cdot 10^{-10}$ [CGS], в то время как Рихарц — величину $1,29 \cdot 10^{-10}$, Дж. Дж. Томсон — величину $6,5 \cdot 10^{-10}$. Другие измерения элементарного кванта электричества в то время не предпринимались.

Итак, этим результатом я мог более или менее быть удовлетворенным. Разумеется, для физической общественности это выглядело несколько иначе. Вычисление элементарного кванта электричества, опирающееся на измерения теплового излучения, не было воспринято всерьез, даже в отдельных частях. Но я не позволил себе, вследствие такого сомнения, потерять доверие к моей постоянной k . Конечно, полная уверенность появилась лишь тогда, когда мне стало известно, что Э. Резерфорд и Г. Гейгер в результате расчетов с α -частицами пришли к значению $4,65 \cdot 10^{-10}$. Как известно, более тонкие методы измерения привели с тех пор к небольшому увеличению этого числа.

Значительно менее перспективной казалась задача проверки численного значения второй константы, h , которая вначале полностью повисла в воздухе. Поэтому для меня явилось большой неожиданностью и радостью, когда Дж. Франк и Г. Герц, проводившие опыты по возбуждению спектральной линии посредством электронных ударов, нашли метод для измерения этой константы. Более прямого способа измерения нельзя было и желать. После этого исчезли малейшие сомнения в реальности кванта действия.

Но теперь возникла важнейшая в теоретическом отношении проблема — этой странной константе придать физический смысл. Ибо ее введение означало разрыв с классической теорией, разрыв значительно более радикальный, чем я первоначально предполагал. Правда, сущность энтропии как меры вероятности в больцмановском смысле была окончательно установлена также и для излучения. Это проявилось особенно отчетливо в одном утверждении, в справедливости которого наиболее близкий мне мой ученик, Макс Лауэ, убеждал меня в многочисленных наших разговорах. Речь идет о том, что энтропия двух когерентных пучков лучей меньше, чем сумма энтропий отдельных пучков, в полном соответствии с тем, что вероятность одновременного появления двух зависящих друг от друга событий отличается от произведения вероятностей отдельных событий. Но природа элемента энергии $h\nu$ остается неясной. На протяжении многих лет я делал неоднократные попытки с целью как-либо ввести квант действия в систему определений классической физики. Но мне это не удалось. По-видимому, надо предоставить возможность построения квантовой физики известным более молодым силам, из которых я здесь назову, в хронологическом порядке, имена А. Эйнштейна, Н. Бора, М. Борна, П. Иордана, В. Гейзенберга, Л. де Бройля, Э. Шредингера, П. А. М. Дирака, тогда как среди немецких физиков наибольшие заслуги в деле математического построения теории принадлежат А. Зоммерфельду, а в понимании физического смысла — Кл. Шефферу.

ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

ПРИНЦИП ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МЕХАНИКИ *

«Принцип относительности», введенный недавно Г. А. Лоренцем ¹ и в более общей формулировке А. Эйнштейном ², утверждает, что две системы отсчета (x, y, z, t) и (x', y', z', t') , взаимосвязанные соотношениями

$$\begin{aligned}x' &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} (x - vt), & y' &= y, & z' &= z, \\t' &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(t - \frac{v}{c^2} x \right),\end{aligned}\tag{1}$$

(c — скорость света в вакууме), совершенно равноправны по отношению к основным уравнениям механики и электродинамики, и ни одна из них, следовательно, не может считаться «покоящейся». Этот принцип, если он вообще оправдывает себя, принесет с собой такое великолепное упрощение всех проблем электродинамики движущихся тел, что он вполне заслуженно ставится на первый план любого теоретического исследования в этой области. Правда, благодаря новейшим важным измерениям В. Кауфмана ³, вопрос кажется уже решенным и причем именно в отрицательном смысле, так что всякое дальнейшее исследование казалось бы излишним. Но, принимая во внимание не очень простую теорию этих опытов, я не могу исключить, что при более детальной разработке принцип относительности окажется совместимым с наблюдениями. Я не склонен также придавать решающее значение тому возражению, что согласно принципу относительности движущийся электрон подвергался бы особой работе деформации, так как можно вычислить эту работу через кинетическую энергию электрона. Правда, остается открытым вопрос об электродинамическом толковании инерции, но, с другой стороны, возникает то преимущество, что для получения определенной зависимости инерции от скорости, электрону не надо приписывать ни шарообразную, ни вообще какую-либо определенную форму.

Впрочем, как бы то ни было, столь простая и общая физическая идея, как содержащаяся в принципе относительности, заслуживает того, чтобы ее проверили не только одним-единственным образом, и если принцип не-

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1906, 136—141. Перевод И. Я. Итенберга и А. М. Френка.

¹ *H. A. Lorentz. Verslag. Koninkl. wet. Akad. Amsterdam*, 1904, 809.

² *A. Einstein. Ann. Phys.*, 1905, 17, 891.

³ *W. Kaufmann. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1905, 949; *Ann. Phys.*, 19, 1906, 487.

верен, то это надо доказать доведением до абсурда; самым лучшим способом является отыскание тех следствий, к которым он ведет. Исходя из этой точки зрения, можно по крайней мере считать, что нижеследующее исследование представит некоторую пользу. Здесь обсуждается задача определения такой формы основных уравнений механики, которой следует заменить обычные уравнения движения Ньютона свободной материальной точки

$$m\ddot{x} = X, \quad m\ddot{y} = Y, \quad m\ddot{z} = Z, \quad (2)$$

если принцип относительности обладает всеобщей справедливостью.

Согласно этому принципу, именно эти простые уравнения могут претендовать на справедливость только для покоящейся точки ($\dot{x} = 0$, $\dot{y} = 0$, $\dot{z} = 0$). Для точки, движущейся с конечной скоростью

$$q = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}, \quad (3)$$

они нуждаются в обобщении. Величины X , Y , Z для любых значений скорости q можно было бы просто по определению положить равными произведению массы на ускорение и считать их компонентами движущей силы, как это прямо делается во многих изложениях механики. Но определенная таким образом движущая сила не обладала бы самостоятельным физическим смыслом, в частности была бы утрачена ее простая взаимосвязь с потенциальной энергией. Поскольку согласно принципу относительности уравнения

$$m\ddot{x}' = X', \quad m\ddot{y}' = Y', \quad m\ddot{z}' = Z'$$

должны быть всегда справедливы и для определяемой уравнениями (1) «штрихованной» системы отсчета, то для соотношений между X , Y , Z и X' , Y' , Z' получились бы очень запутанные уравнения, которые были бы выведены посредством следующих из (1) соотношений между $\ddot{x}$ и $\ddot{x}'$ и т. д. и которые исключали бы простой физический смысл этих величин.

Для того чтобы установить общую связь между ускорением и движущей силой, лучше всего исходить из специального случая, в котором известна связь между компонентами движущей силы в обеих системах отсчета. Такого рода случай — влияние электромагнитного поля в вакууме на материальную точку m , заряженную количеством электричества e . Тогда в обеих указанных системах отсчета (1) справедливы следующие соотношения для напряженностей электрических и магнитных полей ⁴:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{x'} &= \mathfrak{E}_x, & \mathfrak{H}_{x'} &= \mathfrak{H}_x, \\ \mathfrak{E}_{y'} &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{H}_z \right), & \mathfrak{H}_{y'} &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{E}_z \right), \\ \mathfrak{E}_{z'} &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c} \mathfrak{H}_y \right), & \mathfrak{H}_{z'} &= \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c} \mathfrak{E}_y \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Представим, например, материальную точку находящейся в начале

⁴ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 909.

координат «нештрихованной» системы (x, y, z, t) и обладающей в этой системе компонентами скорости $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. Спрашивается, каковы уравнения ее движения? На этот вопрос можно дать однозначный ответ, если прежде всего предположить, что с материальной точкой совпадает начало координат новой системы отсчета, которая движется по отношению к первоначальной системе с постоянной скоростью, компоненты которой $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$.

Пусть ось x этой системы совпадает с направлением скорости q материальной точки; величина скорости выражена уравнением (3). Тогда в этой новой системе отсчета материальная точка покоится и для нее в этой системе справедливы уравнения движения в простой форме (2), причем движущая сила может быть представлена как произведение электрического заряда e на напряженность электрического поля. Мы преобразуем теперь уравнения движения к другой системе отсчета, ось x которой снова совпадает с направлением скорости q , но которая покоится в системе отсчета (x, y, z, t) . В этом случае для компонент ускорения служат соотношения (1), а для компонент силы — соотношения (4), в которых везде вместо v подставлено q . Наконец, переходим к системе (x, y, z, t) при помощи простого поворота координатных осей и получаем после выполнения всех элементарных преобразований уравнения движения в форме:

$$\frac{m\ddot{x}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = e\mathfrak{E}_x - \frac{e\dot{x}}{c^2}(\dot{x}\mathfrak{E}_x + \dot{y}\mathfrak{E}_y + \dot{z}\mathfrak{E}_z) + \frac{e}{c}(\dot{y}\mathfrak{H}_z - \dot{z}\mathfrak{H}_y) \quad (5)$$

и т. д. Можно непосредственно убедиться в общей допустимости этих трех уравнений, принимая во внимание, что согласно принципу относительности уравнения должны оставаться справедливыми, если в них написать повсюду вместо нештрихованных величин штрихованные, сохраняя константы c , e и m . В самом деле, это подтверждается достаточно общо, вследствие справедливости соотношений (1) и (4) для какого угодно значения v . Приведем теперь уравнения движения к их простейшему виду. Если умножить их соответственно на $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ и сложить, то получаем

$$e(\dot{x}\mathfrak{E}_x + \dot{y}\mathfrak{E}_y + \dot{z}\mathfrak{E}_z) = \frac{m(\dot{x}\ddot{x} + \dot{y}\ddot{y} + \dot{z}\ddot{z})}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{3/2}};$$

затем, подставляя в (5) и полагая

$$e\mathfrak{E}_x + \frac{e}{c}(\dot{y}\mathfrak{H}_z - \dot{z}\mathfrak{H}_y) = X$$

и т. д., получаем

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m\dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \right) = X \quad (6)$$

и т. д.

Эти уравнения содержат решение поставленной задачи. Они являются тем обобщением ньютоновских уравнений движения (2), которое требуется принципом относительности.

Если сравнить их с уравнениями движения Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} \right) = X \quad (7)$$

и т. д., где H — кинетический потенциал, то получаем

$$H = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} + \text{const.} \quad (8)$$

Если умножить уравнения (7) соответственно на $\dot{x}dt$, $\dot{y}dt$, $\dot{z}dt$ и сложить их, то получаем теорему о живой силе. Тогда имеем

$$d \left(\dot{x} \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} + \dot{y} \frac{\partial H}{\partial \dot{y}} + \dot{z} \frac{\partial H}{\partial \dot{z}} - H \right) = Xdx + Ydy + Zdz.$$

Из этого соотношения получается выражение для живой силы L материальной точки

$$L = \dot{x} \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} + \dot{y} \frac{\partial H}{\partial \dot{y}} + \dot{z} \frac{\partial H}{\partial \dot{z}} - H = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} + \text{const.}$$

Уравнения движения (7) можно представить также в форме принципа Гамильтона

$$\int_{t_0}^{t_1} (\delta H + A) dt = 0,$$

причем время t , а также начальное и конечное положения не варьируются, A — виртуальная работа:

$$A = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z.$$

Наконец, установим также канонические уравнения движения в форме Гамильтона. С этой целью введем «координаты импульса» ξ , η , ζ , причем

$$\xi = \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = \frac{m\dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

и т. д.

Рассмотрим теперь живую силу L как функцию от ξ , η , ζ и обозначим для упрощения $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \rho^2$. Тогда получаем

$$L = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\rho^2}{m^2 c^2}} + \text{const},$$

и уравнения движения в форме Гамильтона имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= X, & \frac{d\eta}{dt} &= Y, & \frac{d\zeta}{dt} &= Z, \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{\partial L}{\partial \xi}, & \frac{dy}{dt} &= \frac{\partial L}{\partial \eta}, & \frac{dz}{dt} &= \frac{\partial L}{\partial \zeta}. \end{aligned}$$

Все эти соотношения справедливы как для использованной здесь системы отсчета (x, y, z, t) , так и для любой другой системы отсчета (x', y', z', t') , связанной с первой уравнениями (1).

КАУФМАНОВСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОТКЛОНЕНИЯ β -ЛУЧЕЙ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОНОВ*

Господа!

Вероятно, все физики, специально интересующиеся развитием новейших отраслей электродинамики или механики электрона, с большим нетерпением ждали результатов весьма тонких измерений отклонения β -лучей радия в электрическом и магнитном поле, которые были предприняты в прошлом году г-ном В. Кауфманом. Связанные с этими опытами ожидания в большой степени оправдались, ибо г-н Кауфман получил множество ценных данных, а кроме того, что особенно заслуживает благодарности, предоставил в распоряжение научной общественности настолько богатый и надежный числовой материал¹, что теперь для каждого стало возможным самостоятельно проверять и дополнять выведенные г-ном Кауфманом следствия.

Я воспользовался этим стимулом с тем большим удовольствием, что вопрос, которому посвящены кауфмановские опыты, является для различных электродинамических теорий в самом прямом смысле вопросом жизни. Многие из этих теорий, как известно, уже стали предметом превосходных математических исследований и, естественно, что физическое значение этих исследований было бы одним махом сведено на нет, если бы соответствующие теории потерпели поражение в возникшем соревновании.

§ 1. Уравнения движения

Я позволю себе здесь считать известным тот метод, каким пользовался г-н Кауфман, подвергая проверке содержание различных теорий с помощью своих измерений. Моя задача состояла прежде всего в том, чтобы посмотреть, насколько отдельные измеренные отклонения отличаются от тех отклонений, которые могут быть наперед рассчитаны из различных теорий на основе непосредственно измеряемых «аппаратных постоянных». Поскольку я предпочел не сводить измеренные отклонения $(\bar{y}, \bar{z})$ сразу же к бесконечно малым отклонениям (y', z') , то уравнения движения электронов должны были быть полностью проинтегрированы. Эти уравнения

* *M. Planck. Phys. Z.*, 1906, 7, 753—761. Доклад, прочитанный на заседании Физического отделения 78-го собрания немецких естествоиспытателей и врачей. Штутгарт, 19 сентября 1906 г. Перевод И. Д. Рожанского.

¹ *W. Kaufmann. Ann. Phys.*, 1906, 19, 487.

для всех сравниваемых теорий имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} \right) &= - \frac{e}{c} \dot{z} \mathfrak{H}, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{y}} \right) &= e \mathfrak{E}, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{z}} \right) &= \frac{e}{c} \dot{x} \mathfrak{H}.\end{aligned}$$

Здесь H обозначает кинетический потенциал (функцию Лагранжа) движущегося электрона, рассматриваемый как функция его скорости

$$q = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2};$$

$\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ — сила электрического и, соответственно, магнитного полей; обе они направлены вдоль оси y и считаются известными функциями x ; e — элементарный квант электрического заряда; c — скорость света. Электрические величины измеряются в электростатической системе единиц.

Электрон движется от источника излучения

$$x = x_0 = 0, \quad y = 0, \quad z = 0$$

через отверстие диафрагмы

$$x = x_1 = 1,994, \quad y = 0, \quad z = 0$$

к точке на фотографической пластинке

$$x = x_2 = 3,963, \quad y = \bar{y}, \quad z = \bar{z}.$$

Для того чтобы прямо попасть в отверстие диафрагмы, электрон должен, при определенной начальной скорости, выйти из источника излучения в строго определенном направлении. В силу этого на фотографической пластинке появляется определенная кривая $(\bar{y}, \bar{z})$, точки которой зависят от одного-единственного параметра, а именно от начальной скорости.

§ 2. Определение внешних компонент поля

Интегрирование уравнений движения требует еще знания $\mathfrak{H}$ и $\mathfrak{E}$ как функций координаты x . Силу магнитного поля я принял постоянной и притом имеющей как раз такую величину, чтобы значение «интеграла магнитного поля» было бы тем же самым, что и у γ -на Кауфмана. Это значение равно ²

$$\int_{x_0}^{x_2} dx \int_{x_0}^x \mathfrak{H} dx - \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} dx \int_{x_0}^x \mathfrak{H} dx = 557,1.$$

² W. Kaufmann. Ann. Phys., 1906, 19, 487.

Если мы будем считать ζ постоянной величиной, то сразу же получим

$$\frac{1}{2}(x_2 - x_1)(x_2 - x_0)\zeta = 557,1$$

и отсюда, в соответствии с заданными значениями x_0 , x_1 и x_2 ,

$$\zeta = 142,8.$$

Сила электрического поля равна нулю между диафрагмой и фотографической пластинкой; между пластинками конденсатора в точках, находящихся на надлежащем расстоянии от их краев, она равна постоянной величине. Вместе с г-ном Кауфманом мы будем сначала относить силу поля к его значению в однородной части поля, принимаемому за единицу; измеренную таким образом силу поля мы назовем $\mathfrak{E}_1$. Тогда

$$\text{для } x_1 < x < x_2 \quad \mathfrak{E}_1 = 0,$$

Между источниками излучения и диафрагмой функцию $\mathfrak{E}_1$ можно считать симметричной по отношению к середине этого отрезка; приняв $x = x_1/2$ и сделав подстановку

$$x = \xi + \frac{x_1}{2}, \quad -\frac{x_1}{2} < \xi < \frac{x_1}{2},$$

получим

$$\mathfrak{E}_1(-\xi) = \mathfrak{E}_1(+\xi). \quad (1)$$

Возрастание силы электрического поля $\mathfrak{E}_1$ от источника излучения и до той точки, где она примет постоянную величину, равную 1, считается происходящим по линейному закону, точно так же как и падение до значения 0 у диафрагмы. Это означает

$$\text{для } 0 < \xi \leq \xi' \quad \mathfrak{E}_1 = 1, \quad (2)$$

$$\text{для } \xi' < \xi < \frac{x_1}{2} \quad \mathfrak{E}_1 = \kappa - \lambda\xi.$$

Тогда, в силу непрерывности $\mathfrak{E}_1$,

$$\kappa - \lambda\xi' = 1 \quad \text{и} \quad \kappa - \lambda\frac{x_1}{2} = 0.$$

Значение постоянных ξ' я выбрал настолько большим, чтобы значение «интеграла электрического поля» было в точности таким же, что и у Кауфмана. Это значение равно ³

$$(x_2 - x_1) \left\{ \int_{x_0}^{x_1} \mathfrak{E}_1 dx - \frac{1}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} dx \int_{x_0}^x \mathfrak{E}_1 dx \right\} = 1,565.$$

³ Там же, стр. 526, 547.

Подставив в это выражение приведенные выше значения, получим

$$\frac{1}{2}(x_2 - x_1) \left(\frac{x_1}{2} + \xi' \right) = 1,565$$

и отсюда

$$\xi' = 0,593, \quad \kappa = 2,468, \quad \lambda = 2,475.$$

Для выражения силы электрического поля в абсолютных электростатических единицах $\mathfrak{E}$ или в абсолютных электромагнитных единицах $\mathfrak{E}_m$ имеем следующее соотношение ⁴:

$$\mathfrak{E}_m = \mathfrak{E}_1 \frac{25 \cdot 10^{10}}{0,1242} = \mathfrak{E} \cdot 3 \cdot 10^{10}. \quad (3)$$

В дальнейшем выяснится, что принятые упрощающие допущения в отношении электрического и магнитного поля действительно оказываются достаточными для вычислений, о которых здесь может идти речь.

§ 3. Магнитное отклонение

Если в уравнения движения (§ 1) ввести вектор импульса (количества движения)

$$\frac{\partial H}{\partial q} = p \quad (4)$$

и, кроме того, выразить в абсолютных электромагнитных единицах силу электрического поля $\mathfrak{E}_m$ и элементарный квант электрического заряда ε , то тогда указанные уравнения примут следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \left(p \frac{\dot{x}}{q} \right) = -\varepsilon \dot{z} \mathfrak{H}, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} \left(p \frac{\dot{y}}{q} \right) = \varepsilon \mathfrak{E}_m, \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} \left(p \frac{\dot{z}}{q} \right) = \varepsilon \dot{x} \mathfrak{H}. \quad (7)$$

Так как $\mathfrak{H}$ — постоянная величина, уравнения (5) и (7) можно проинтегрировать по времени. Если разделить оба полученные таким образом уравнения, то величины t , p и q из них полностью исключаются и второе интегрирование приведет нас к уравнению проекции траектории на плоскость xz ; это будет уравнение окружности, проходящей через точки $x = 0, z = 0, x = x_1, z = 0$ и $x = x_2, z = \bar{z}$ и полностью ими определяемой. Переменные координаты x, z точек этой окружности могут быть представлены в виде функций одного-единственного переменного параметра — угла φ , который образует взятая в направлении движения касательная к окружности с осью x , причем этот угол считается положительным, если

⁴ W. Kaufmann. Ann. Phys., 1906, 19, 547.

движение происходит в сторону положительных значений оси z ,

$$x = \rho \sin \varphi + \frac{x_1}{2}, \quad z = -\rho \cos \varphi + \frac{x_1}{2} \operatorname{ctg} \varphi_1. \quad (8)$$

Отсюда находим радиус окружности

$$\rho = \frac{x_1}{2 \sin \varphi_1}, \quad (9)$$

где φ_1 — значение φ для $x = x_1$. В этих уравнениях уже выражено то обстоятельство, что для $x = 0$ и для $x = x_1$ $z = 0$. Если еще учесть, что для $x = x_2$ $z = \bar{z}$, то отсюда получаются следующие значения:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{x_1 \bar{z}}{(x_2 - x_1) x_2 + \bar{z}^2} \quad (10)$$

и

$$\sin \varphi_2 = \frac{2x_2 - x_1}{x_1} \sin \varphi_1, \quad (11)$$

а также ρ из (9). Подставив (8) в (5) или (7), получим

$$\frac{p}{q} \dot{\varphi} = e\mathfrak{H}. \quad (12)$$

Теперь имеем

$$q^2 = \rho^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{y}^2,$$

вместо чего с достаточной степенью приближения можно положить⁵

$$q = \rho \dot{\varphi}. \quad (13)$$

Следовательно,

$$p = e\mathfrak{H}\rho = e\mathfrak{H} \frac{x_1}{2 \sin \varphi_1}. \quad (14)$$

Таким образом, величина импульса p каждого электрона оказывается не зависящей от времени, что позволяет вычислить ее из величины магнитного отклонения, не прибегая к какой-либо специальной теории.

Так как p не зависит от времени t , то то же самое можно будет сказать и о скорости q , а согласно (12), также и об угловой скорости $\dot{\varphi}$. Таким образом, угол φ зависит от времени t линейно.

§ 4. Электрическое отклонение

Из (6) прежде всего следует

$$\frac{p}{q} \cdot \frac{d^2 y}{d\varphi^2} \dot{\varphi}^2 = e\mathfrak{E}_m,$$

а отсюда, согласно (12) и (13),

$$\frac{d^2 y}{d\varphi^2} = \frac{p}{q} \cdot \frac{\mathfrak{E}_m}{\mathfrak{H}}. \quad (15)$$

⁵ Там же, стр. 527.

Посредством этого дифференциального уравнения, а также при помощи условия, что для $\varphi = \varphi_0$ ($x = 0$) и для $\varphi = \varphi_1$ ($x = x_1$) имеем $y = 0$, определяем y как функцию φ .

Между источником излучения и диафрагмой, в силу (1) и в силу

$$\xi = \rho \sin \varphi,$$

будем иметь

$$\mathfrak{E}_m(-\varphi) = \mathfrak{E}_m(+\varphi).$$

Таким образом, кривая оказывается симметричной в том смысле, что

$$y_{-\varphi} = y_{+\varphi} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{-\varphi} = -\left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{+\varphi}.$$

Интегрирование дифференциального уравнения (15) дает нам

$$\left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{\varphi_1} - \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{\varphi_0} = \frac{\rho}{q} \cdot \frac{1}{\mathfrak{H}} \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \mathfrak{E}_m d\varphi,$$

или, так как $\varphi_0 = -\varphi_1$,

$$\left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{\varphi_1} = \frac{\rho}{q\mathfrak{H}} \int_0^{\varphi_1} \mathfrak{E}_m d\varphi.$$

Между диафрагмой и пластинкой $\mathfrak{E} = 0$; таким образом,

$$\frac{dy}{d\varphi} = \text{const} = \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_1$$

и, с помощью повторного интегрирования этого последнего уравнения,

$$\bar{y} = \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_1 (\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{\rho (\varphi_2 - \varphi_1)}{q\mathfrak{H}} \int_0^{\varphi_1} \mathfrak{E}_m d\varphi. \quad (16)$$

Входящий в это выражение интеграл может быть взят, если учесть, что

$$0 < \varphi < \varphi', \quad \mathfrak{E}_1 = 1,$$

$$\varphi' < \varphi < \varphi_1, \quad \mathfrak{E}_1 = \kappa - \lambda \rho \sin \varphi,$$

причем

$$\rho \sin \varphi' = \xi' = 0,593. \quad (17)$$

Тогда получим

$$\int_0^{\varphi_1} \mathfrak{E}_1 d\varphi = \varphi' + \kappa (\varphi_1 - \varphi') - \lambda \rho (\cos \varphi' - \cos \varphi_1)$$

и, вставляя сюда $\mathfrak{E}_m$ из (3),

$$\bar{y} = \frac{25 \cdot 10^{10}}{0,1242} \cdot \frac{\rho (\varphi_2 - \varphi_1)}{q\mathfrak{H}} \{ \varphi' + \kappa (\varphi_1 - \varphi') - \lambda \rho (\cos \varphi' - \cos \varphi_1) \}. \quad (18)$$

§ 5. Различные теории

Соотношение между электрическим отклонением $\bar{y}$ и магнитным отклонением $\bar{z}$ обусловлено зависимостью величины импульса p от скорости q , а эта зависимость задается выражением кинетического потенциала H как функции q , которое имеет различный вид в разных теориях. Я произвел вычисления лишь для двух теорий, которые к настоящему времени разработаны в наибольшей степени: эта теория Абрагама⁶, согласно которой электрон имеет форму твердого шарика, и теория Лоренца — Эйнштейна⁷, из которой вытекает справедливость «принципа относительности». Для краткости я буду в дальнейшем называть первую теорию «шариковой теорией», а вторую — «релятивистской теорией». Согласно теории шарика, безразлично, принимается ли объемное или поверхностное распределение заряда в шарике, поскольку речь здесь идет только о квазистационарных движениях, кинетический потенциал имеет вид:

$$H = -\frac{3}{4} \mu_0 c^2 \left(\frac{c^2 - q^2}{2qc} \log \frac{c+q}{c-q} - 1 \right) \quad (19)$$

(μ_0 — масса электрона для $q = 0$). Следовательно,

$$p = \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{3}{4} \frac{\mu_0 c^2}{q} \left(\frac{c^2 + q^2}{2qc} \log \frac{c+q}{c-q} - 1 \right). \quad (20)$$

Напротив, согласно теории относительности⁸

$$H = -\mu_0 c^2 \left(\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} - 1 \right). \quad (21)$$

Следовательно,

$$p = \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\mu_0 qc}{\sqrt{c^2 - q^2}}. \quad (22)$$

Если, вместе с г-ном Кауфманом, мы введем величины β и u :

$$\beta = \frac{q}{c} \quad \text{и} \quad u = \frac{\mu_0 c}{p}, \quad (23)$$

то, согласно шариковой теории, получим

$$\frac{1}{u} = \frac{3}{4\beta} \left(\frac{1+\beta^2}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right), \quad (24)$$

а согласно релятивистской теории,—

$$\frac{1}{u} = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (25)$$

⁶ M. Abraham. Ann. Phys., 1903, 10, 105.

⁷ H. A. Lorentz. Verslag. Koninkl. Akad. wet. Amsterdam, 1904, 809; A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 891; ср. также: H. Poincaré, C. r. Acad. Sci., 1905, 140, 1504.

⁸ Например: M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges. 1906, 8, 140.

Вводя u вместо p , мы придадим уравнению (14) для магнитного отклонения следующую форму:

$$u = \frac{\mu_0}{\varepsilon} \cdot \frac{2c \sin \varphi_1}{x_1 \mathfrak{H}}. \quad (26)$$

§ 6. Численные значения

Сравнение наблюдаемых и теоретических значений проведено мною следующим образом: для каждого значения измеренного магнитного отклонения $\bar{z}$ вычислялись согласно обеим теориям соответствующие значения электрического отклонения $\bar{y}$, которые затем сравнивались с наблюдавшимся значением. Соответственно этому, приводимая ниже таблица содержит в первом столбце значения магнитного отклонения $\bar{z}$, взятые из табл. VI Кауфмана (Ann. Phys., 1906, 19, 524); во втором столбце мы находим соответствующие этим значениям и вычисленные из формулы (10) значения угла φ_1 в градусах, в третьем же столбце — вытекающие из (26) значения u , причем для отношения заряда ε к массе μ_0 было принято значение, экстраполированное г-ном Кауфманом (указ. соч., стр. 551) из числа Симона $1,865 \cdot 10^7$; оно равно

$$\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1,878 \cdot 10^7 \quad (27)$$

и пригодно для всех теорий. Четвертый и шестой столбец содержат вычисленные из u , согласно (24) и, соответственно, (25), значения $\beta = q/c$; пятый и седьмой столбец — вытекающие из (18) значения $\bar{y}$, причем необходимые для этого значения φ' и φ_2 берутся, соответственно, из формул (17) и (11). Наконец, восьмой столбец содержит «наблюдаемые» значения, согласно табл. VI Кауфмана.

Чтобы, прежде всего, сделать возможным сопоставление моего метода расчета с методом г-на Кауфмана, я поместил в скобках под значением u , равно как и под теоретическими значениями $\bar{y}$, числа, которые получаются для тех же величин, если исходить, вместе с г-ном Кауфманом, не из наблюдаемых значений $\bar{z}$, а из значений z' , «сведенных к бесконечно малым отклонениям» (там же, табл. VII, стр. 529), затем вычислить из них u с помощью кауфмановских уравнений (14) и (17), определить соответствующие $v = u/\beta$ согласно каждой из обеих теорий, и, наконец, с помощью кауфмановского уравнения (18) перейти к y' . Отсюда, согласно кауфмановским уравнениям (12), находятся значения $\bar{y}$. При этом расчете в основу кауфмановских постоянных A и B берутся, естественно, не «постоянные кривых», а измеренные независимо от опытов по отклонению «аппаратные постоянные». Сравнение чисел в скобках с числами, стоящими непосредственно над ними, показывает, что результаты кауфмановских расчетов лишь совсем незначительно отличаются от моих результатов, благодаря чему каждый из этих методов оказывается в известном смысле подтверждением другого.

Наблюдаемые $\bar{z}$	φ_1	$\bar{u}$	Шариковая теория		Релятивистская теория		Наблюдаемые $\bar{y}$
			β	$\bar{y}$	β	$\bar{y}$	
0,1354	1,977 $^{\circ}$	0,3871 (0,3870)	0,9747	0,0262 (0,0262)	0,9326	0,0273 (0,0274)	0,0247
0,1930	2,810	0,5502 (0,5502)	0,9238	0,0394 (0,0394)	0,8762	0,0415 (0,0415)	0,0378
0,2423	3,517	0,6883 (0,6881)	0,8689	0,0526 (0,0526)	0,8237	0,0555 (0,0554)	0,0506
0,2930	4,237	0,8290 (0,8286)	0,8096	0,0682 (0,0682)	0,7699	0,0717 (0,0717)	0,0653
0,3423	4,925	0,9634 (0,9630)	0,7542	0,0853 (0,0855)	0,7202	0,0893 (0,0895)	0,0825
0,3930	5,623	1,100 (1,099)	0,7013	0,1054 (0,1055)	0,6728	0,1099 (0,1099)	0,1025
0,4446	6,325	1,236 (1,234)	0,6526	0,1280 (0,1281)	0,6289	0,1328 (0,1328)	0,1242
0,4926	6,962	1,360 (1,358)	0,6124	0,1511 (0,1512)	0,5924	0,1562 (0,1561)	0,1457
0,5522	7,735	1,510 (1,506)	0,5685	0,1823 (0,1822)	0,5521	0,1878 (0,1874)	0,1746

Что же касается сравнения теоретических значений $\bar{y}$ с наблюдаемыми, то эти последние, как видно из таблицы, везде лежат ближе к значениям, полученным из шариковой теории, по сравнению со значениями релятивистской теории. Это обстоятельство, однако, не может трактоваться, по моему мнению, как решительное подтверждение первой и опровержение второй теории. Ведь для такого заключения было бы необходимо, чтобы отклонение теоретических значений от наблюдаемых были для шариковой теории малы, а для релятивистской велики. Но это, во всяком случае, не имеет места: напротив, отклонения теоретических чисел друг от друга оказываются везде гораздо меньше, чем отклонения каждого из теоретических чисел от соответствующего им наблюдаемого числа.

Можно было бы предположить, что недостаточное согласие теоретических чисел с наблюдаемыми обусловлено используемым нами значением $\varepsilon : \mu_0$, которое берется из формулы (27), и что путем соответствующей подгонки этого значения мы сможем достичь удовлетворительного согласия с какой-либо из теорий. Это предположение легко проверяется следующим образом. Если подставить в уравнение (18) вместо $\bar{y}$ любое наблюдаемое значение, то мы можем найти соответствующее ему значение скорости $q = \beta c$, которое не будет зависеть ни от какой специальной теории, и отсюда уже, пользуясь формулой (24) или (25), соответствующее значение u для каждой теории в отдельности, после чего с помощью (26) вычисляется

отношение $\varepsilon : \mu_0$. Эта процедура, однако, ни для одной, ни для другой теории не приводит к постоянным значениям не только отношения $\varepsilon : \mu_0$, но даже β , что, во всяком случае, неприемлемо ни для какой теории. То же самое, конечно, получается и при методе расчета, принятом Кауфманом. Г-н Кауфман⁹ дает для отклонений y' и z' два уравнения, которые, будучи скомбинированы, приводят к выражению

$$\beta = \frac{E}{cM} \cdot \frac{z'}{y'}.$$

Отсюда

$$\frac{E}{cM} = 0,1884.$$

Это аппаратная постоянная, не зависящая от значения $\varepsilon : \mu_0$, а также ни от какой специальной теории. Если подставить в эту формулу какие-либо значения из табл. III (стр. 529), например $z' = 0,1350$ и $y' = 0,0246$, то мы получим

$$\beta = 0,1884 \cdot \frac{0,1350}{0,0246} = 1,034,$$

т. е. результат, не совместимый ни с какой теоретической формулой.

Таким образом, у нас не остается ничего другого, кроме предположения, что в теоретическом истолковании измеряемых величин содержится какой-то существенный пробел, который необходимо сначала заполнить, прежде чем пользоваться измерениями для окончательного выбора между шариковой и релятивистской теорией. Здесь могут быть различные возможности; я, однако, пока еще не хотел бы их обсуждать, поскольку физические основания любой из них кажутся мне слишком шаткими.

§ 7. Различие обеих теорий для лучей, обладающих определенной магнитной отклоняемостью

Другой вопрос я хотел бы, напротив, подвергнуть здесь более тщательному обсуждению: это вопрос о том, в какой области «спектра излучения» можно скорее всего ожидать решения в пользу той или иной из противостоящих друг другу теорий. Довольно широкое распространение имеет, по-видимому, та точка зрения, что самые значительные расхождения между теориями находятся в области наиболее быстрых лучей. Эта точка зрения имеет своим источником, очевидно, то обстоятельство, что величины импульсов p , получаемые для обеих теорий из уравнений (20) и (22), тем

⁹ W. Kaufmann. Ann. Phys., 1906, 19, 529, уравнения (14), (15).

сильнее будут различаться между собой, чем ближе β подойдет к единице. Она однако неверна; более того, при некоторых обстоятельствах дело будет обстоять прямо противоположным образом. Ведь в ходе измерений сравниваются не наблюдаемые значения p с теоретически ожидаемыми значениями p при определенных β ; сравнение производится (как это и делалось в измерениях Кауфмана) между наблюдаемыми значениями электрического отклонения и теоретически ожидаемыми значениями электрического отклонения при определенном магнитном отклонении, а это совсем другое дело.

Если электронный луч характеризуется посредством его магнитной отклоняемости, то это означает, что ему приписывается некоторое определенное значение величины импульса p ; ведь, согласно формуле (14), p непосредственно выражается через радиус кривизны ρ . Определенному значению p , которому, согласно (23), соответствует также определенное значение u , принадлежат, в зависимости от выбора теории, различные значения β . Обозначим их через β и β' , где β будет относиться к шариковой теории, а β' к релятивистской; тогда, согласно (24) и (25), получим

$$\frac{1}{u} = \frac{3}{43} \left(\frac{1 + \beta^2}{2\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} - 1 \right) = \frac{\beta'}{\sqrt{1 - \beta'^2}}.$$

Отсюда вытекает, что всегда

$$\beta' < \beta.$$

Таким образом, луч, который определенным образом отклоняется в магнитном поле, обладает в релятивистской теории меньшей скоростью, чем в шариковой.

Рассмотрим теперь электрическую отклоняемость, согласно обеим теориям. Отклонение в электрическом поле на некотором определенном (не слишком большом) удалении x будет пропорционально, как это непосредственно следует из (6), отношению u/β .

Таким образом, электрические отклоняемости, получаемые из обеих теорий, будут отличаться друг от друга на величину разности

$$\frac{u}{\beta'} - \frac{u}{\beta} > 0.$$

Луч, обладающий определенной магнитной отклоняемостью, будет согласно релятивистской теории сильнее отклоняться в электрическом поле, чем согласно шариковой теории, причем различие это будет тем значительнее, чем больше магнитная отклоняемость. Конечно, это положение, как и другие аналогичные положения, которые будут сформулированы ниже, относится к абсолютной величине различия, но не к различию, выраженному в процентах. Иллюстрацией к этому положению могут служить в вышеприведенной таблице значения $\bar{u}$, вычисленные согласно обеим теориям: мы видим, что расхождение между этими значениями увеличивается по мере возрастания $\bar{z}$.

Для $u = 0$ (когда магнитное отклонение равно нулю) имеем

$$\frac{u}{\beta'} - \frac{u}{\beta} = 0.$$

Для $u = \infty$ (магнитное отклонение бесконечно велико)

$$\frac{u}{\beta'} - \frac{u}{\beta} = \frac{1}{10}.$$

И вот, поскольку экспериментальное решение вопроса о выборе между обеими теориями будет достигнуто тем скорее, чем дальше разойдутся их результаты, можно предполагать, что измерения электрической отклоняемости, поставленные в целях выбора одной из этих теорий, целесообразнее будет производить с катодными лучами, а не с лучами Беккереля.

§ 8. Различие обеих теорий для некоторых лучей, обладающих определенным разрядным потенциалом

Если в опытах по отклонению используются однородные катодные лучи, то помимо магнитной и электрической отклоняемости можно измерить еще третий характерный признак луча — разрядный потенциал. И тогда представляется целесообразным характеризовать луч не посредственно с помощью значения разрядного потенциала. В этом случае встает вопрос, насколько отличаются друг от друга теории в отношении магнитной и в отношении электрической отклоняемости луча при определенном разрядном потенциале? Посредством задания разрядного потенциала P вольт, задается также энергия E электрона, а именно:

$$E = eP \cdot 10^8.$$

Для любой теории справедливо выражение

$$E = q \frac{\partial H}{\partial q} - H = qp - H.$$

В шариковой теории это выражение примет, согласно (19), вид:

$$E = \frac{3}{2} \mu_0 c^2 \left(\frac{c}{2q} \log \frac{c+q}{c-q} - 1 \right),$$

а в релятивистской теории, согласно (21),

$$E = \mu_0 c^2 \left(\frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} - 1 \right).$$

Итак, если мы обозначим величины, вычисленные, согласно последней теории, с помощью штрихованных символов, и если мы снова введем, согласно (23), обозначения β и u , то мы получим следующее уравнение, выражающее соотношение между β и β' :

$$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{23} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right) = \frac{1}{\sqrt{1-\beta'^2}} - 1.$$

Далее мы имеем, как и раньше,

$$\frac{1}{u} = \frac{3}{4\beta} \left(\frac{1+\beta^2}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right), \quad \frac{1}{u'} = \frac{\beta'}{\sqrt{1-\beta'^2}}.$$

Из этих уравнений получаются следующие результаты:

1. Для скорости мы имеем

$$\beta' < \beta,$$

т. е. луч при определенном разрядном потенциале будет в релятивистской теории иметь меньшую скорость, чем в шариковой.

2. Для магнитной отклоняемости будет справедливо неравенство

$$u' < u,$$

т. е. луч при определенном разрядном потенциале будет в релятивистской теории обнаруживать меньшую магнитную отклоняемость, чем в шариковой теории. Это различие станет исчезающе малым при бесконечно больших и бесконечно малых разрядных потенциалах; оно будет иметь максимальное значение для разрядного потенциала $P = 3,2 \cdot 10^5 \text{ в}$ ($\beta = 0,834$). Для практически встречающихся значений этого числа можно будет сказать, что в пределах выполненных в настоящее время измерений различие между теориями будет тем больше, чем выше окажутся достижимые нами разрядные потенциалы.

3. Для электрической отклоняемости справедливы соотношения

$$\frac{u'}{\beta'} \geq \frac{u}{\beta} \quad \text{для } P \leq 1,1 \cdot 10^6 \text{ в} \quad (\beta \leq 0,987).$$

Это означает, что луч при определенном разрядном потенциале обладает в релятивистской теории большей, равновеликой или меньшей электрической отклоняемостью по отношению к значению этой величины в шариковой теории, в зависимости от того, будет ли разрядный потенциал меньше, равновелик или больше значения $1,1 \cdot 10^6 \text{ в}$. На этом основании мы имеем право сказать, что в пределах выполненных в настоящее время измерений электрическая отклоняемость такого луча будет в релятивистской теории больше, чем в шариковой, причем это различие будет тем больше, чем меньше разрядный потенциал.

Для $P = 0$ ($\beta = \beta' = 0$) мы имеем, в частности,

$$\frac{u'}{\beta'} - \frac{u}{\beta} = \frac{1}{20}.$$

Одновременные измерения разрядного потенциала, магнитной и электрической отклоняемости катодных лучей были выполнены, как известно, Г. Штарке¹⁰. Возможно, что уже эти измерения могут быть использованы для проверки обеих теорий. Я, однако, не имел до настоящего времени возможности ближе заняться этим вопросом.

¹⁰ H. Starke. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1903, 5, 241.

ДОПОЛНЕНИЕ К ОБСУЖДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ КАУФМАНА *

Господа!

В более раннем исследовании ¹ «Кауфмановские измерения ² отклонения β -лучей и их значение для динамики электронов», доложенном на прошлогоднем собрании естествоиспытателей в Штутгарте, я пришел к результату, что в теоретическом истолковании измерявшихся величин должен содержаться какой-то пробел, который следует сначала заполнить, прежде чем пользоваться измерениями для окончательного выбора между теорией твердого шарообразного электрона (шариковая теория) и теорией определенным образом деформируемого электрона (релятивистская теория).

Однако тогда я еще не высказал сколько-нибудь определенного предположения о направлении дальнейших исследований, потому что физические основания для установления такого направления казались мне тогда слишком шаткими. Тем временем у меня все же выработалось некоторое определенное мнение по этому вопросу, которое представляется мне наиболее вероятным, я и не хотел бы упустить возможности кратко сообщить о нем здесь.

То обстоятельство, что, как я показал в вышеозначенном исследовании ³, уже одни только измеренные «аппаратные постоянные», не зависящие ни от какой специальной теории, а также не зависящие от значения отношения ϵ/μ_0 , дают для наименее отклоняемых лучей скорость, превышающую скорость света, что, разумеется, неприемлемо ни для какой теории; уже это обстоятельство позволяет предположить, что именно аппаратные постоянные должны вычисляться по-другому, чем это до сих пор делалось г-ном Кауфманом и мною, и что это в особенности справедливо для электрического поля. Это поле между пластинками конденсатора и на надлежащем расстоянии от их краев считалось однородным, причем постоянная сила поля вычислялась просто посредством деления измеренной разности потенциалов между пластинками на расстояние:

$$\frac{2500}{0,1242} = 20\,130 \text{ в/см.}$$

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1907, 9, 301—305. Перевод П. Д. Рожанского.

¹ *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1906, 8, 418; *Phys. Z.*, 1906, 7, 753.

² *W. Kaufmann. Ann. Phys.*, 1906, 19, 487.

³ *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1906, 8, 428. *Phys. Z.*, 1906, 7, 757.

Однако при обсуждении этих исследований на данном физическом коллоквиуме было обращено внимание, в особенности г-ном Венельтом, на то обстоятельство, что имеющиеся между пластинками остатки воздуха ионизируются β -лучами, причем обусловленное этой ионизацией появление свободных электрических зарядов приводит к нарушению линейного хода потенциала между пластинками. Поэтому возникает вопрос, нельзя ли получить лучшее согласие измеренных отклонений с какой-либо из обеих сравнивавшихся друг с другом теорий, если принять другой ход потенциала между пластинками, лучше соответствующий природе фактически действующего во время опытов электрического поля.

Чтобы хоть до некоторой степени содействовать решению этого вопроса, я провел приближенные вычисления, основанные просто на том, что в пространстве, наполненном исследуемыми электронами и простирающемся от средней плоскости между пластинками до непосредственного соседства с отрицательно заряженной пластинкой, я по-прежнему считал силу поля постоянной, но не равной вычисленному выше значению 20 130. Сверх того, из каждого отдельного опыта по отклонению и для каждой из обеих теорий я вычислил ту силу электрического поля, которую надо принять, чтобы получить полное согласие между теорией и наблюдением как для электрического, так и для магнитного отклонения. Так как имеется девять независимых друг от друга опытов по отклонению, то на их основе можно с известной степенью надежности заключить, действительно ли какая-то определенная теория дает во всех опытах по отклонению одно и то же значение для силы поля.

Процедура вычислений оказывается потому очень простой, что ход функции $\mathfrak{E}$ (сила поля, измеренная по отношению к своему значению в однородной части поля, принимаемому равным единице) может быть взят из моей прошлой статьи в совершенно неизменном виде, с той лишь разницей, что вместо соотношения (3) той статьи

$$\mathfrak{E}_m = \mathfrak{E}_1 \frac{25 \cdot 10^{10}}{0,1242} \text{ абс.} = \mathfrak{E}_1 \frac{2500}{0,1242} \text{ в/см}$$

здесь вводится более общее соотношение

$$\mathfrak{E}_m = \mathfrak{E}_1 p \text{ (в/см).}$$

Тогда в уравнении (18) вместо численного множителя $\frac{25 \cdot 10^{10}}{0,1242}$ появляется множитель $p \cdot 10^8$, причем p — падение электрического потенциала, выраженное в в/см, — вычисляется из этого уравнения, когда в качестве $\bar{y}$ в него вставляется измеренное электрическое отклонение.

В остальном ход вычислений оказывается совершенно таким же, что и раньше, с тем лишь единственным различием, что при вычислении вспомогательной величины u из уравнения (26) я в качестве отношения ϵ/μ_0 использовал на этот раз не число Симона $1,878 \cdot 10^7$, а более новое, опубли-

кованное тем временем число А. Бестельмейера ⁴ $1,72 \cdot 10^7$, поскольку это последнее кажется мне более подходящим для рассматриваемого случая. Тогда из магнитного отклонения электрона, согласно каждой из обеих теорий, естественно, получается несколько иная скорость, чем раньше.

Приведенная ниже таблица содержит, подобно моей более ранней таблице, в первом столбце измеренное магнитное отклонение $\bar{z}$, во втором — соответствующее этому, согласно (10), значение угла φ_1 в градусах, в третьем — значение u , вычисленное по формуле (26) с использованием числа Бестельмейера. Далее следуют отдельно для каждой из обеих теорий, согласно (24) и, соответственно, (25), значения скорости β (для шариковой теории вычисленные с помощью вспомогательной таблицы Кауфмана ⁵) вместе со значением силы электрического поля p в в/см, вычисленным отсюда и из измеренного электрического отклонения $\bar{y}$ с помощью модифицированного уравнения (18).

Наблюдаемые $\bar{z}$	φ_1	u	Наблюдаемые $\bar{y}$	Шариковая теория		Релятивистская теория	
				β	p	β	p
0,1354	1,977°	0,4226	0,0247	0,9655	18 840	0,9211	17 970
0,1930	2,810	0,6006	0,0378	0,9045	18 920	0,8572	17 930
0,2423	3,517	0,7515	0,0506	0,8424	18 770	0,7994	17 810
0,2930	4,237	0,9050	0,0653	0,7779	18 520	0,7414	17 650
0,3423	4,925	1,052	0,0825	0,7194	18 580	0,6891	17 800
0,3930	5,623	1,200	0,1025	0,6650	18 560	0,6400	17 860
0,4446	6,325	1,350	0,1242	0,6157	18 430	0,5953	17 820
0,4926	6,962	1,485	0,1457	0,5756	18 240	0,5586	17 710
0,5522	7,735	1,649	0,1746	0,5321	18 040	0,5186	17 590

Как видно из этой таблицы, вычисленное значение p оказывается везде меньше значения 20 130, выведенного при предположении полной однородности поля между пластинками, причем, как и следовало ожидать, числа по шариковой теории лежат к этому значению заметно ближе, чем числа по релятивистской теории. Расхождение составляет в среднем 8% для шариковой и 11% для релятивистской теории. Если бы в какой-либо теории p имело одинаковую величину для всех отклонений, то тогда можно было бы сказать, что для этой теории все отклонения, измеренные г-ном Кауфманом, полностью объясняются путем допущения соответственно меньшей силы электрического поля. Здесь же величина p обнаруживает отчетливый ход в каждой из обеих теорий, и именно в том смысле, что при

⁴ A. Bestelmeyer. Ann. Phys., 1907, 22, 429.

⁵ W. Kaufmann. Ann. Phys., 1906, 19, 552.

переходе от более медленных к более быстрым лучам происходит возрастание p . Однако в шариковой теории этот ход оказывается выраженным значительно более отчетливо, поскольку в ней разность самых крайних значений составляет 880, или 5% среднего значения p ; в релятивистской же теории, напротив, лишь 380, или 2% процента среднего значения p . Это обстоятельство говорит в пользу релятивистской теории, хотя, конечно, оно еще не может считаться решающим.

Все же в качестве результата этого исследования можно будет сказать, что если ранее найденные расхождения между наблюдением и теорией допустимо отнести на счет принимавшегося тогда значения для силы электрического поля и если числу Симона для ϵ/μ_0 следует предпочесть число Бестельмейера, то тогда шансы релятивистской теории несколько возрастают. Мною задумано более детальное рассмотрение вопроса, каким должен быть ход потенциала в активной части электрического поля, чтобы можно было достичь еще большего сближения каждой из теорий с наблюдениями, и можно ли объяснить такой ход потенциала допущением ионизации газовых остатков. Разумеется, еще перспективнее были бы новые измерения в этой области.

К ДИНАМИКЕ ДВИЖУЩИХСЯ СИСТЕМ *

ВВЕДЕНИЕ

С того времени как новейшие исследования в области теплового излучения привели к тому результату, обоснованному как экспериментально, так и теоретически, что система, которая лишена всякой весомой материи и состоит только из электромагнитного излучения, полностью подчиняется и основным законам механики, и обоим началам термодинамики и что сделанные из этих законов выводы не оставляют желать лучшего, стало необходимым подвергнуть принципиальному пересмотру ряд представлений и закономерностей, которые до сих пор обычно считались незыблемыми и чуть ли не само собой разумеющимися предпосылками всех теоретических рассуждений в этой области. При ближайшем рассмотрении оказывается, что некоторые простейшие и важнейшие из них в будущем приобретут характер только далеко идущих и практически важных приближений, никоим образом не претендуя на строгость.

Проиллюстрируем это более подробно. Обычно принято полную энергию движущегося весомого тела считать состоящей из двух слагаемых. Первое слагаемое не зависит от внутреннего состояния тела и меняется при изменении скорости — это энергия поступательного движения. Второе слагаемое, независимое от скорости, обусловлено только внутренним состоянием тела, именно плотностью, температурой и химическими свойствами. — это внутренняя энергия тела. Теперь подобное разбиение принципиально недопустимо. Каждое весомое тело содержит в себе конечную величину энергии в форме теплового излучения. Если телу сообщается некоторая скорость, то одновременно приводится в движение и это тепловое излучение. Но для движущегося теплового излучения, энергия которого хотя и зависит заметным образом от скорости движения, деление энергии на внутреннюю и кинетическую совершенно исключено. Следовательно, такое деление нельзя провести и для полной энергии. Даже если в большинстве случаев другие виды энергии значительно преобладают над внутренней, она все же всегда содержится в измеримом количестве, а при подходящих обстоятельствах может быть такого же порядка, как и другие виды энергии. Наиболее значителен ее вклад для газообразных тел. Если взять, например, покоящийся идеальный одно-

* *M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1907, 542.* Перевод Н. Я. Итенберга и А. М. Френка.

атомный газ под давлением p и с температурой T , то содержащаяся в газе энергия излучения равна αVT^4 , где $\alpha = 7,061 \cdot 10^{-15}$ в системе СГС и $V = RNT/p$ (N — число молей, $R = 8,31 \cdot 10^7$). С другой стороны, внутренняя энергия газа, пока речь идет о кинетической энергии молекулярных движений $Nc_v T + \text{const}$ (c_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме) в указанной системе единиц равна $3 \cdot 4,19 \cdot 10^7 = 1,257 \cdot 10^8$. Если к газу подвести тепло извне при постоянном объеме, то это тепло делится на оба указанных вида энергии в отношении

$$\frac{4\alpha VT^3}{Nc_v} = \frac{4\alpha RT^3}{c_v p}.$$

При давлении 0,001 мм и температуре плавления платины, т. е. в абсолютных единицах при

$$p = 1,33 \text{ и } T = 1790 + 273 = 2063,$$

это отношение при указанных значениях равно 0,25. Таким образом, при нагревании одноатомного газа при заданных значениях давления и температуры тепло, идущее на увеличение энергии излучения, составляет четвертую часть тепла, соответствующего молекулярному движению.

Следующий пример относится к инертной массе тела. Понятие о массе как об абсолютно неизменяемой физическими или химическими воздействиями величине со времен Ньютона принадлежит к фундаментальным понятиям механики. Если говорить о свойствах какой-либо величины, то этой присущ прежде всего атрибут постоянства. Эта величина вплоть до последнего времени, даже в механике Герца, рассматривалась как основное свойство материи, и поэтому почти в каждой физической системе мира именно она использовалась в качестве основного структурного элемента. Однако теперь можно достаточно общо доказать, что масса любого тела зависит от температуры, ибо инертная масса определяется непосредственно с помощью кинетической энергии. Но поскольку, как было ранее показано, невозможно полностью отделить энергию поступательного движения тела от его внутреннего состояния, то отсюда немедленно следует, что не может существовать постоянной со свойствами инертной массы. Объясняется это опять-таки существованием энергии внутреннего теплового излучения, которая в инерции тела составляет, хоть и незначительную, но все же заметную долю, причем одно из ее слагаемых зависит от плотности излучения, т. е. от температуры. Если определять массу не через кинетическую энергию, а через количество движения именно как частное от деления количества движения на скорость, то приходим к тому же результату. Действительно, согласно исследованиям Г. А. Лоренца, А. Пуанкаре и М. Абрагама внутреннее тепловое излучение движущегося тела обладает, так же как и вообще любое электромагнитное излучение, определенным количеством движения, которое составляет часть общего количества движения тела. Но это количество движения за-

висит, как и энергия излучения, от температуры, вследствие чего зависит от температуры и определяемая через количество движения масса.

Попытка провести различие между «действительной» и «мнимой» массой и придавать лишь первой свойство абсолютного постоянства представляет собой в сущности только измененную формулировку того же самого положения вещей. Ибо, если теперь и сохраняется постоянство «действительной» массы, то из-за этого теряется ее прежний смысл при определении кинетической энергии и количества движения. К этому соображению немедленно приводит третий пример, а именно вопрос о тождестве *инертной* и *тяжелой* масс. Тепловое излучение в полностью эвакуированном, ограниченном зеркальными стенками пространстве наверняка обладает инертной массой, но обладает ли оно так же и тяжелой массой? Если, что проще всего, ответить на этот вопрос отрицательно, то придется отказаться от общепризнанной тождественности инертной и тяжелой масс, подтвержденной всеми предпринятыми до сих пор опытами. Нельзя выдвигать возражение, что инерция излучения абсолютного черного тела неощутимо мала по сравнению с инерцией ограничивающих материальных стенок. Как раз наоборот, благодаря большому объему полости, инерцию излучения можно сделать сколь угодно большой по сравнению с инерцией стенок. Подобное излучение абсолютно черного тела, полностью ограниченное от внешнего пространства тонкими твердыми зеркальными стенками, а в остальном свободно движущееся, представляет собой наглядный пример твердого тела, законы движения которого полностью отличаются от законов движения обычной механики. Ибо, в то время как оно, рассмотренное внешне, ничем не отличается от других твердых тел и обладает, несомненно, инертной массой, подчиняясь закону инерции, его масса заметно изменяется с температурой. Кроме того, она явно зависит определенным образом как от величины скорости, так и от направления движущей силы относительно направления скорости.

При этом свойства такого тела не содержат ничего гипотетического, их можно количественно оценить с помощью известных законов. Из указанных обстоятельств следует, что некоторые представления и законы, считавшиеся обычно прочной опорой в разного рода теоретических построениях, лишились своего общего характера. Поэтому представляется задачей особой важности выделить и выдвинуть на передний план те из законов, лежавших до сих пор в основе общей динамики, которые подтверждаются абсолютно точно и результатами новейших исследований. Только эти законы в будущем могут претендовать на роль основных положений динамики. Это, естественно, еще не означает, что законы, охарактеризованные выше как неточные, в будущем должны быть изъяты из употребления. Огромное практическое значение разложения энергии на внутреннюю и кинетическую, предположение об абсолютной неизменности массы, или гипотеза о тождественности инертной и тяжелой массы, в большинстве случаев вообще не умаляется установленными здесь соображениями. Мы никогда не будем иметь возможности отказаться от исполь-

зования этих действительно существенно упрощающих дело предположений. Но с точки зрения общей теории безусловно необходимо делать принципиальное различие между такими законами, которые воспринимаются как приближение, и такими, которые строго соответствуют действительности; и это хотя бы потому, что сейчас совсем не очевидно, к каким следствиям поведет развитие строгой теории. Далеко идущие перемены, в том числе и в практике, возникающие благодаря открытию почти незаметно малых неточностей в считавшейся до того времени строгой теории, достаточно часты.

Возникает вопрос о действительно строгих основных положениях общей динамики. Из всех известных законов прежде всего сохранится принцип наименьшего действия, который, как доказал Г. Гельмгольц¹, охватывает механику, электродинамику и оба начала термодинамики в их применении к обратимым процессам. Что в указанном принципе содержится и законы движущегося теплового излучения, я показал отдельно ниже (ср. уравнение (12)). Но принцип наименьшего действия еще недостаточен для обоснования общей динамики весомых тел, ибо сам по себе не предоставляет никакой замены для названного выше необоснованным и поэтому здесь не вводимого разложения энергии тела на кинетическую и внутреннюю. Напротив, такая замена существует в полном объеме при введении другой теоремы — высказанного Г. А. Лоренцем² и в более общем виде А. Эйнштейном³ *принципа относительности*. Если можно назвать только одно, правда очень важное, прямое подтверждение справедливости этого принципа — опыт Майкельсона и Морли⁴, то, с другой стороны, до сих пор неизвестно никаких фактов, которые бы помешали приписывать этому принципу общую и абсолютную точность. Вместе с тем этот принцип оказывается столь радикальным и плодотворным, что весьма желательна его наиболее строгая проверка. Это, очевидно, возможно лишь при рассмотрении тех следствий, к которым он приводит. Исходя из этого, я считал благодарной задачей развить те выводы, к которым ведет комбинация принципа относительности с принципом наименьшего действия для любых весомых тел. При этом получают некоторые дальнейшие перспективы, а также некоторые следствия, которые, возможно, доступны прямой экспериментальной проверке.

¹ H. v. Helmholtz. Wiss. Abhandl., 1895, 3, 203.

² H. A. Lorentz. Verslag. Koninkl. Akad. wet. Amsterdam, 1904, 809; Рус. пер. в кн.: Г. А. Лоренц. Старые и новые проблемы физики. М., «Наука», 1970.

³ A. Einstein. Ann. Phys. 1905, 17, 891. Рус. пер. в кн.: А. Эйнштейн. Собр. научн. тр., т. I. М., 1965, стр. 7—35.

⁴ A. A. Michelson, E. W. Morley. Amer. J. Sci., 1887, 34, 333.

Раздел первый

ДИНАМИКА ДВИЖУЩЕГОСЯ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 1

Излучение абсолютно черного тела в чистом вакууме — единственное среди всех физических систем, термодинамические, электродинамические и механические свойства которого могут быть заданы с абсолютной точностью, независимо от споров между частными теориями. Поэтому его рассмотрение здесь предпосылается обсуждению свойств других систем. Представим себе излучение заключенным в вакууме, ограниченном кольцевыми абсолютно отражающими, движущимися стенками; объем полости V может быть выбран столь большим, что можно не учитывать массу стенок. Все происходящие с системой изменения мы будем считать обратимыми, т. е. происходящими так медленно, что в каждый момент времени система будет в стационарном состоянии. Тогда состояние системы полностью определяется скоростью q , модуль которой может быть сколь угодно большой долей скорости света c , объемом V и температурой T . При некотором бесконечно малом изменении состояния изменение энергии E излучения по первому началу термодинамики будет

$$dE = A - Q,$$

где A — механическая работа, совершенная над излучением, Q — подведенное тепло. По второму началу термодинамики изменение энтропии S излучения

$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{dE - A}{T}.$$

Рассчитаем теперь с помощью последнего уравнения свойства излучения как функции независимых переменных q , V , T . Энергия излучения

$$E = \varepsilon V,$$

где ε — объемная плотность энергии, зависящая только от q и T . Что касается внешней работы, то она складывается аддитивно из работы перемещения и работы сжатия. Первая равна произведению скорости q на приращение количества движения G , вторая равна произведению давления p на уменьшение объема V ; следовательно,

$$A = qdG - pdV,$$

где давление ⁵

$$p = \frac{c^2 - q^2}{3c^2 + q^2} \varepsilon.$$

⁵ К. Ф. Мозенгейль (Ann. Phys., 1907, 22, 887) дает выведенную на основе теории М. Абрагама (Elektromagn. Theorie der Strahlung. Leipzig, 1905, S. 351) формулу для давления одиночного пучка лучей на движущееся зеркало — уравнение (42)

$$p = \frac{4\pi}{3c} K(0) \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{2/3}$$

Кроме того, количество движения ⁶

$$G = \frac{4q\varepsilon V}{3c^2 - q^2}.$$

Если подставить эти значения в выражение для A , а затем значения A и E в уравнение для dS , то последнее принимает вид

$$dS = \frac{d(\varepsilon V) - qd\left(\frac{4q\varepsilon V}{3c^2 - q^2}\right) + \frac{c^2 - q^2}{3c^2 + q^2} \varepsilon dV}{T}.$$

Требование, чтобы это выражение образовало полный дифференциал трех независимых переменных q , V , T , принимая во внимание, что ε зависит только от q и T , а не от V , дает как необходимое следствие соотношение

$$\varepsilon = \frac{ac^4}{3} \cdot \frac{3c^2 + q^2}{(c^2 - q^2)^3} T^4 \quad (1)$$

и

$$S = \frac{4ac^4 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^2}; \quad (2)$$

постоянная a определяется условием, что при $q = 0$ ε переходит в aT^4 , в соответствии с законом излучения Стефана — Больцмана.

Учитывая все это, мы получаем следующие выражения для энергии E , давления p и количества движения G движущегося теплового излучения

и уравнение (44)

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{c} K(0) \frac{1 + \frac{q^2}{3c^2}}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^4}.$$

Комбинация обеих уравнений доказывает вышеуказанное соотношение, которое впрочем, справедливо вообще, а не только для адиабатических процессов.

⁶ По К. Ф. Мозенгейлю (указ. соч., уравнение (24*)), имеем

$$G = \frac{16\pi q K\left(\frac{\pi}{2}, q\right)}{3c \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^3} V,$$

причем по уравнению (25*)

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{c} K\left(\frac{\pi}{2}, q\right) \frac{1 + \frac{1}{3} \frac{q^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^3}.$$

как функций независимых переменных q , V , T :

$$E = \frac{ac^4}{3} \cdot \frac{3c^2 + q^2}{(c^2 - q^2)^3} T^4 V, \quad (3)$$

$$P = \frac{ac^4}{3} \cdot \frac{T^4}{(c^2 - q^2)^2}, \quad (4)$$

$$G = \frac{4ac^4 q}{3} \cdot \frac{T^4 V}{(c^2 - q^2)^3}. \quad (5)$$

Если, например, сообщить излучению ускорение, сохраняя в то же время его объем постоянным и не подводя извне никакого тепла, так что сохраняется также и энтропия S , то по (2) температура T излучения понижается в отношении $\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{2/3} : 1$. Этот результат, как и другие различные родственные теоремы, находится в соответствии с выводами, к которым привели исследования К. Ф. Мозенгейля⁷. Ниже (в § 15) будет дан еще более простой и прямой вывод.

Раздел второй

ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕГО ДЕЙСТВИЯ И ПРИНЦИП ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

§ 2

Мы рассмотрим в дальнейшем любые тела, состоящие из некоторого заданного числа⁸ одинаковых или неодинаковых молекул, в стационарном состоянии, которое определено независимыми переменными⁹ V , T и компонентами скорости $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ тела по трем осям x , y , z покоящейся прямолинейной ортогональной системы отсчета.

Величина скорости q задана тогда выражением

$$q^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2.$$

Если изменить состояние тела обратимым образом, то, по Гельмгольцу¹⁰, справедливы вытекающие из принципа наименьшего действия дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = \tilde{\mathcal{F}}_x, \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial \dot{y}} = \tilde{\mathcal{F}}_y, \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial \dot{z}} = \tilde{\mathcal{F}}_z; \quad (6)$$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = P, \quad \frac{\partial H}{\partial T} = S. \quad (7)$$

Здесь H — кинетический потенциал тела как функция вышеназван-

⁷ К. v. Mosengeil. Ann. Phys., 1907, 22, уравнение (47) и далее.

⁸ Это число может равняться также нулю. Тогда все сводится к тепловому излучению, как оно было рассмотрено в предыдущем разделе.

⁹ О существовании уравнения состояния ср.: А. Вук. Ann. Phys., 1906, 19, 441.

¹⁰ Н. v. Helmholtz. Ges. Abh., 1895, 3, 225. Там кинетический потенциал определяется с противоположным знаком.

ных пяти независимых переменных, причем компоненты скорости $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ встречаются только в связи с q и $\mathfrak{F}$ — действующая на тела извне движущая сила.

Эти пять дифференциальных уравнений можно использовать и для определения кинетического потенциала, но, как видно, с их помощью, функция H не определяется полностью; при заданных $\mathfrak{F}$, p и S в выражении для H остается аддитивная постоянная, которая не обладает никаким физическим смыслом и определяется произвольно.

Мы встретим ниже (в § 9) целесообразное употребление этой постоянной и тем самым дадим необходимое дополнение к полному определению H . Количество движения тела задается компонентами

$$\mathfrak{G}_x = \frac{\partial H}{\partial \dot{x}}, \quad \mathfrak{G}_y = \frac{\partial H}{\partial \dot{y}}, \quad \mathfrak{G}_z = \frac{\partial H}{\partial \dot{z}} \quad (8)$$

или результирующим количеством движения

$$G = \frac{\partial H}{\partial q}, \quad (9)$$

и полная энергия тела

$$E = q \frac{\partial H}{\partial q} - T \frac{\partial H}{\partial T} - H = \dot{x}\mathfrak{G}_x + \dot{y}\mathfrak{G}_y + \dot{z}\mathfrak{G}_z + TS - H. \quad (10)$$

Тогда для закона сохранения энергии получается уравнение

$$dE = \mathfrak{F}_x dx + \mathfrak{F}_y dy + \mathfrak{F}_z dz - p dV + T dS, \quad (11)$$

которое содержит в правой части работу перемещения, работу сжатия и подведенное извне тепло. Все эти соотношения справедливы естественно для специального случая чистого теплового излучения, обсужденного в предыдущем разделе, в чем можно легко убедиться, если подставить в вышенаписанные уравнения для кинетического потенциала значения

$$H = \frac{ac^4 T^4 V}{3(c^2 - q^2)^2}. \quad (12)$$

В применении к весовым телам до сих пор всегда так поступали. И у Гельмгольца кинетический потенциал H разлагался на две части:

$$H = \frac{1}{2} M q^2 - F.$$

Масса тела M считается постоянной, а свободная энергия F тела принимается независимой от q . Тогда уравнения (6) переходят в уравнения обычной механики, а уравнения (7) — в уравнения обычной термодинамики. Но, как показывает пример излучения абсолютно черного тела и как было выше подробно показано во введении, такого рода разложение, принятое точно, ни в коем случае недопустимо, так как каждое весовое тело содержит в себе в достаточной мере энергию излу-

чения. Поэтому здесь мы не будем проводить такого разделения, а вместо этого будем основываться на принципе относительности и выведем все вытекающие из него следствия для рассматриваемого случая.

§ 3

Принцип относительности утверждает, что вместо использованной до сих пор системы отсчета (x, y, z, t) можно с таким же правом использовать для основных уравнений механики, электродинамики и термодинамики также систему отсчета

$$x' = \frac{c(x - vt)}{\sqrt{c^2 - v^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{c^2 t - xv}{c \sqrt{c^2 - v^2}}$$

и назвать ее «покоящейся». В дальнейшем во всех величинах, измеренных в новой системе отсчета, добавляется штрих и соответственно обе системы отсчета называются «штрихованная» и «нештрихованная». Тогда содержание принципа относительности можно выразить так: *все соотношения между штрихованными величинами, нештрихованными величинами или величинами обоего рода остаются справедливыми, когда в них штрихованные величины заменяются одноименными нештрихованными и одновременно нештрихованные величины заменяются одноименными штрихованными.* При этом следует положить $c' = c$ и $v' = -v$. Этот общий закон, который верен также для вышеуказанных формул преобразования от одной системы отсчета к другой, дает для каждого найденного соотношения обратное соотношение, которое часто полезно для проверки.

§ 4

Следующей нашей задачей будет установление соотношения между любыми до сих пор использованными величинами и одноименными штрихованными величинами. Это можно сделать, как мы убедимся, совершенно однозначным образом, так что мы в конце концов можем вычислить, например, по энергии покоящегося по отношению к системе отсчета тела энергию этого тела в другой системе отсчета, по отношению к которой оно обладает определенной конечной скоростью. Прежде всего для компонент скорости в штрихованной системе отсчета ($\dot{x}' = dx'/dt'$ и т. д.) чисто математически получаем

$$\dot{x}' = \frac{c^2(\dot{x} - v)}{c^2 - v\dot{x}}, \quad \dot{y}' = \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}} \dot{y}, \quad \dot{z}' = \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}} \dot{z}. \quad (13)$$

Кроме того ¹¹,

$$\sqrt{\frac{c^2 - q'^2}{c^2 - q^2}} = \frac{c \sqrt{c^2 - c'^2}}{c^2 - v\dot{x}} = \frac{c^2 + v\dot{x}'}{c \sqrt{c^2 - v^2}} = \frac{V'}{V} = \frac{dt}{dt'}. \quad (14)$$

¹¹ Все эти отношения справедливы, впрочем, также для неравномерно движущейся среды, в которой скорость по величине и направлению меняется от точки к точке. В этом случае под V следует понимать бесконечно малый элемент объема.

Докажем теперь, что *энтропия* рассматриваемого тела имеет то же самое значение в штрихованной и нештрихованной системах. Можно было бы это доказательство провести в достаточно общем виде, используя тесную взаимосвязь энтропии и вероятности, величина которой не может зависеть от выбора системы отсчета; мы тем не менее предпочтем здесь прямой путь, совершенно независимый от понятия вероятности.

Представим себе, что тело с помощью некоторого обратимого адиабатического процесса переходит из состояния, в котором оно покоится по отношению к нештрихованной системе, в другое состояние, в котором оно покоится по отношению к штрихованной системе отсчета. Если обозначим энтропию тела в нештрихованной системе в начальном состоянии S_1 , в конечном состоянии S_2 , то из-за обратимости и адиабатичности $S_1 = S_2$. Но также и для штрихованной системы отсчета процесс обратим и адиабатен; следовательно, мы имеем

$$S'_1 = S'_2.$$

Предположим теперь, что S'_1 не равно S_1 ; пусть, например, $S'_1 > S_1$. Это означало бы, что энтропия тела больше в той системе отсчета, по отношению к которой оно движется, чем в той системе отсчета, по отношению к которой оно покоится. Тогда по этому закону также $S_2 > S'_2$, так как во втором состоянии тело покоится по отношению к штрихованной системе отсчета, в то время как по отношению к нештрихованной системе отсчета оно движется. Но эти два неравенства противоречат выше установленным двум равенствам. На том же основании не может быть $S'_1 < S_1$; следовательно, $S'_1 = S_1$ и вообще

$$S' = S, \quad (15)$$

т. е. энтропия тела не зависит от выбора системы отсчета.

§ 5

Отсюда получаем важное следствие: если тело, которое покоится в начальном состоянии в нештрихованной системе, переводится только обратимо и адиабатически в движение со скоростью $\dot{x} = v$, $\dot{y} = 0$, $\dot{z} = 0$ так, что конечный объем V_2 связан с начальным объемом V_1 соотношением

$$V_2 = V_1 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad (16)$$

то конечное состояние 2 в штрихованной системе во всех частях идентично с начальным состоянием 1 в нештрихованной системе.

Справедливость этого предложения получается из того соображения, что состояние тела определено пятью независимыми переменными, в качестве которых мы можем выбрать, кроме трех компонент скорости, объем и энтропию. Теперь, по предположению, в конечном состоянии три ком-

поенты скорости тела в штрихованной системе будут $\dot{x}'_2$, $\dot{y}'_2$ и $\dot{z}'_2 = 0$; кроме того, из (15) энтропия $S'_2 = S_2 = S_1$; наконец, по (14)

$$V'_2 = V_2 \frac{c^2 + v \dot{x}'_2}{c \sqrt{c^2 - v^2}} = V_2 \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} = V_1.$$

Следовательно, все пять переменных состояния обладают в конечном состоянии 2 по отношению к штрихованной системе теми же значениями, как и в начальном состоянии 1 по отношению к нештрихованной системе, благодаря чему доказана вышеназванная теорема.

§ 6

Представим себе теперь некоторое произвольное число различных и отделенных друг от друга тел, которые вначале покоятся по отношению к нештрихованной системе отсчета и все обладают одинаковой температурой T_1 и находятся под одинаковым давлением p_1 . Каждое тело само по себе как-то обратимо и адиабатически приводится в движение со скоростью v , и его конечный объем подчиняется соотношению (16). Тогда все тела обладают в конце концов общей температурой T_2 и общим давлением p_2 , ибо для штрихованной системы каждое тело находится в конце концов в том же состоянии, как вначале по отношению к нештрихованной системе. Следовательно, для штрихованной системы все конечные температуры и конечные давления равны друг другу. Но то же самое справедливо также для нештрихованной системы, ибо два тела, которые обладают по отношению к некоторой системе отсчета теми же температурами и теми же давлениями, т. е. находятся друг с другом в термическом и механическом равновесии, обладают теми же свойствами также по отношению к любой другой системе отсчета.

Мы можем, следовательно, высказать следующую теорему: разнообразные тела с общей температурой и общим давлением, которые сами по себе переводятся по отдельности каким-либо способом обратимо и адиабатически из состояния покоя в состояние движения со скоростью v , так что для каждого тела объем уменьшается в отношении $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} : 1$, снова принимают общую температуру и общее давление. Итак, если известны имевшие место в таком процессе изменения температуры и давления для одного отдельного тела, то известны изменения температуры и давления для любого тела в природе. Теперь для частного случая излучения абсолютно черного тела из (2) для

$$q_1 = 0 \quad \text{и} \quad q_2 = v$$

имеем

$$S_1 = \frac{4aT_1^3 V_1}{3} \quad \text{и} \quad S_2 = \frac{4ac^4 T_2^3 V_2}{3(c^2 - v^2)^2};$$

следовательно, здесь по предположению

$$S_1 = S_2, \quad V_2 = V_1 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad T_2 = T_1 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

и по (4)

$$p_1 = p_2,$$

т. е. общее конечное давление равно общему начальному давлению. Оба последних соотношения справедливы, следовательно, вообще для любых тел, которые подвержены названным процессам. Отсюда также следует, что можно заменить условие (16) § 5 для объемов более простым условием, что конечное давление p_2 равно начальному давлению p_1 . Тогда можно сказать: при некотором обратимом адиабатическом изобарном (т. е. $p = \text{const}$) ускорении произвольного тела любым способом от скорости нуль до скорости v уменьшается не только объем, но и температура тела в отношении $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} : 1$. В этой теореме, разумеется, несущественно направление скорости v . Потому теорема действительна и когда заменяем скорость v , направленную по оси x , произвольно направленной скоростью.

§ 7

Последняя теорема позволяет изложить достаточно общо связь между значениями, которыми обладают температура и давление некоторого как угодно движущегося тела в обеих использованных нами системах отсчета. Пусть задано движущееся тело с произвольно направленной скоростью. Величина скорости имеет значение q по отношению к нештрихованной системе отсчета и q' по отношению к штрихованной системе отсчета. Когда тело переводится обратимо адиабатически и изобарно из заданного состояния в состояние покоя относительно нештрихованной системы отсчета, его объем увеличивается от V до

$$\frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}},$$

а его температура растет от T до

$$\frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Когда тело переводится обратимо, адиабатически и изобарно из заданного состояния в состояние покоя по отношению к штрихованной системе, то его объем растет от V' до

$$\frac{V'}{\sqrt{1 - \frac{q'^2}{c^2}}},$$

его температура растет от T' до

$$\frac{T'}{\sqrt{1 - \frac{q'^2}{c^2}}}.$$

Но теперь полученное состояние покоя тела в нештрихованной системе идентично во всем с ранее полученным состоянием покоя в штрихованной системе. Ибо все условия, при которых справедлива теорема § 5, здесь выполняются, если тело из состояния покоя по отношению к нештрихованной системе переводится обратимо, адиабатно и изобарно через первоначально заданное состояние в состояние покоя по отношению к штрихованной системе. Следовательно,

$$p = p', \quad \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = \frac{V'}{\sqrt{1 - \frac{q'^2}{c^2}}}, \quad \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = \frac{T'}{\sqrt{1 - \frac{q'^2}{c^2}}},$$

или

$$\frac{V'}{V} = \frac{T'}{T} = \sqrt{\frac{c^2 - q'^2}{c^2 - q^2}}, \quad p' = p, \quad S' = S, \quad (17)$$

представляют собой всегда справедливые соотношения между штрихованными и нештрихованными переменными.

§ 8

Здесь речь идет, прежде всего, о сравнении величины *кинетического потенциала* в обеих системах отсчета. Мы запишем с этой целью дифференциальные уравнения (7), согласно принципу относительности для штрихованной системы,

$$\frac{\partial H'}{\partial V'} = p', \quad \frac{\partial H'}{\partial T'} = S'. \quad (18)$$

Оба эти уравнения дают, принимая во внимание уравнения (7) и соотношения (17),

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) = \frac{\partial H}{\partial V}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) = \frac{\partial H}{\partial T}. \quad (19)$$

Прежде чем предпринять интегрирование, мы выведем еще соответствующие уравнения для компонент скорости $\dot{y}$ и $\dot{z}$. Для этого мы должны использовать, кроме дифференциальных уравнений (6), взятых в штрихованной системе, соотношения между штрихованными и нештрихованными компонентами движущей силы

$$\frac{d}{dt'} \frac{\partial H'}{\partial \dot{x}'} = \tilde{\mathcal{F}}_{x'}, \quad \frac{d}{dt'} \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \tilde{\mathcal{F}}_{y'}, \quad \frac{d}{dt'} \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}'} = \tilde{\mathcal{F}}_{z'}. \quad (20)$$

Для того чтобы найти эти уравнения, мы рассмотрим специальный случай, а именно некоторое бесконечно малое заряженное количество

электричества e теплопроницаемое твердое тело, которое находится в некотором электромагнитном поле в вакууме. Тогда для нештрихованной системы

$$\mathfrak{F}_x = e\mathfrak{E}_x + \frac{e}{c}(\dot{y}\mathfrak{H}_z - \dot{z}\mathfrak{H}_y),$$

$$\mathfrak{F}_y = e\mathfrak{E}_y + \frac{e}{c}(\dot{z}\mathfrak{H}_x - \dot{x}\mathfrak{H}_z),$$

$$\mathfrak{F}_z = e\mathfrak{E}_z + \frac{e}{c}(\dot{x}\mathfrak{H}_y - \dot{y}\mathfrak{H}_x),$$

где $\mathfrak{E}$ — напряженность электрического поля, $\mathfrak{H}$ — напряженность магнитного поля.

Указанные уравнения справедливы, согласно принципу относительности, если все величины, кроме e и c , снабдить штрихами. Отсюда получаются, принимая во внимание отношения (13), а также соотношения¹²

$$\mathfrak{E}_{x'} = \mathfrak{E}_x,$$

$$\mathfrak{H}_{x'} = \mathfrak{H}_x,$$

$$\mathfrak{E}_{y'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{H}_z \right), \quad \mathfrak{H}_{y'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{E}_z \right),$$

$$\mathfrak{E}_{z'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c} \mathfrak{H}_y \right), \quad \mathfrak{H}_{z'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c} \mathfrak{E}_y \right),$$

следующие уравнения между штрихованными и нештрихованными компонентами:

$$\tilde{\mathfrak{F}}_{x'} = \tilde{\mathfrak{F}}_x - \frac{v\dot{y}}{c^2 - v\dot{x}} \tilde{\mathfrak{F}}_y - \frac{v\dot{z}}{c^2 - v\dot{x}} \tilde{\mathfrak{F}}_z, \quad (21)$$

$$\tilde{\mathfrak{F}}_{y'} = \frac{c}{c^2 - v\dot{x}} \sqrt{c^2 - v^2} \tilde{\mathfrak{F}}_y, \quad \tilde{\mathfrak{F}}_{z'} = \frac{c}{c^2 - v\dot{x}} \sqrt{c^2 - v^2} \tilde{\mathfrak{F}}_z. \quad (22)$$

Мы считаем оба последних уравнения справедливыми всегда. Они дают, комбинируя их с (6) и (20),

$$\frac{d}{dt'} \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \frac{c}{c^2 - v\dot{x}} \sqrt{c^2 - v^2} \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial \dot{y}}.$$

Далее по (13) и (14)

$$\frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}} \frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{y}'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}} \frac{c}{c^2 - v\dot{x}} \sqrt{c^2 - v^2} = \frac{\partial}{\partial \dot{y}} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) \quad (23)$$

и

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{c^2 - v\dot{x}}{c \sqrt{c^2 - v^2}}.$$

¹² А. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 909; А. Эйнштейн. Собр. научн. тр., т. I, стр. 24.

Отсюда следует

$$d \frac{\partial}{\partial \dot{y}} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) = d \frac{\partial H}{\partial \dot{y}}$$

и, интегрируя,

$$\frac{\partial}{\partial \dot{y}} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) = \frac{\partial H}{\partial \dot{y}}. \quad (24)$$

Аналогично

$$\frac{\partial}{\partial \dot{z}} \left(H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} \right) = \frac{\partial H}{\partial \dot{z}}. \quad (24a)$$

Постоянная интегрирования обращается в нуль, так как для $q' = q$ H' переходит в H .

§ 9

Интегрированием четырех уравнений (19) и (24) получим

$$H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} = H + \text{const.}$$

Постоянная интегрирования не зависит от V , T , $\dot{y}$, $\dot{z}$, но, вероятно, может еще зависеть от $\dot{x}$, или по (14) от $\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}$. Запишем поэтому

$$H' \sqrt{\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2}} = H + f \left(\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2} \right)$$

и определим наиболее общее выражение для функции f . Имеем, прежде всего,

$$\frac{H'}{\sqrt{c^2 - q'^2}} - \frac{H}{\sqrt{c^2 - q^2}} = \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} f \left(\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2} \right). \quad (25)$$

Так как функция H зависит только от q , V , T , а V' и T' связаны с V и T только соотношениями (17), то правая сторона уравнения, так же как и левая, имеет форму ¹³

$$\frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} f \left(\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2} \right) = Q' - Q,$$

причем Q само зависит от q .

¹³ Наглядней всего это видно, когда принимаем некоторое произвольное значение q'' и складываем три выражения $\frac{H'}{\sqrt{c^2 - q'^2}} - \frac{H}{\sqrt{c^2 - q^2}}$, $\frac{H''}{\sqrt{c^2 - q''^2}} - \frac{H'}{\sqrt{c^2 - q'^2}}$, $\frac{H}{\sqrt{c^2 - q^2}} - \frac{H''}{\sqrt{c^2 - q''^2}}$.

Отсюда с необходимостью следует

$$\frac{1}{V \sqrt{c^2 - q^2}} f \left(\frac{c^2 - q^2}{c^2 - q'^2} \right) = \frac{C}{V \sqrt{c^2 - q'^2}} - \frac{C}{V \sqrt{c^2 - q^2}},$$

где C — некоторая абсолютная константа.

Подставляя в (25), получим искомое соотношение между H' и H :

$$\frac{H' - C}{V \sqrt{c^2 - q'^2}} = \frac{H - C}{V \sqrt{c^2 - q^2}}.$$

Так как теперь функция $H - C$ точно удовлетворяет дифференциальным уравнениям (6) и (7), так же как и функция H , то мы можем просто представить себе подставленным во все предыдущие уравнения вместо H функцию $C - H$ и будем впредь обозначать последнее выражение просто через H . Тогда получается

$$\frac{H'}{V \sqrt{c^2 - q'^2}} = \frac{H}{V \sqrt{c^2 - q^2}}. \quad (26)$$

Другими словами, когда берется постоянная $C = 0$, то это не означает какое-либо физическое ограничение, а только целесообразное дополнение определения кинетического потенциала, которое с помощью дифференциальных уравнений (6) и (7), как уже там было подчеркнуто, устанавливается еще не вполне однозначно.

§ 10

После того как найдено общее соотношение между H' и H , из дифференциальных уравнений, основанных на принципе наименьшего действия, прямо получается связь между значениями любой физической величины в обеих, использованных нами системах отсчета. Рассмотрим, прежде всего, количество движения, компоненты которого в штрихованной системе

$$\mathfrak{G}'_{x'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{x}'}, \quad \mathfrak{G}'_{y'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'}, \quad \mathfrak{G}'_{z'} = \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}'}. \quad (27)$$

В то время как взаимосвязь компонент y и z количества движения получается прямо из сравнения с (8) и (13) как

$$\mathfrak{G}'_{y'} = \mathfrak{G}_y, \quad \mathfrak{G}'_{z'} = \mathfrak{G}_z, \quad (28)$$

взаимосвязь между x -компонентами $\mathfrak{G}'_{x'}$ и $\mathfrak{G}_x$ имеет сложный характер. Мы получаем, прежде всего, согласно (27) в легко понятных обозначениях

$$\mathfrak{G}'_{x'} = \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} \cdot \frac{c}{c'} + \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}'} \cdot \frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}'} \cdot \frac{\partial \dot{z}}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial \dot{x}'} + \frac{\partial H'}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \dot{x}'}.$$

При этом по (26), (14) и (13)

$$\begin{aligned}\frac{\partial H'}{\partial \dot{x}} &= \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \left(H \sqrt{\frac{c^2 - q'^2}{c^2 - q^2}} \right) = \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v \dot{x}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} + \frac{vc \sqrt{c^2 - v^2}}{(c^2 - v \dot{x})^2} H, \\ \frac{\partial H'}{\partial \dot{y}} &= \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v \dot{x}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \dot{y}}, & \frac{\partial H'}{\partial \dot{z}} &= \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v \dot{x}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \dot{z}}, \\ \frac{\partial H'}{\partial V} &= \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v \dot{x}} \cdot \frac{\partial H}{\partial V}, & \frac{\partial H'}{\partial T} &= \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v \dot{x}} \cdot \frac{\partial H}{\partial T}, \\ \frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{x}'} &= \frac{(c^2 - v \dot{x})^2}{c^2 (c^2 - v^2)}, & \frac{\partial \dot{y}}{\partial \dot{x}'} &= \frac{-v \dot{y} (c^2 - v \dot{x})}{c^2 (c^2 - v^2)}, \\ \frac{\partial \dot{z}}{\partial \dot{x}'} &= -\frac{v \dot{z} (c^2 - v \dot{x})}{c^2 (c^2 - v^2)}, & \frac{\partial V}{\partial \dot{x}'} &= -\frac{v (c^2 - v \dot{x})}{c^2 (c^2 - v^2)} V, & \frac{\partial T}{\partial \dot{x}'} &= -\frac{v (c^2 - v \dot{x})}{c^2 (c^2 - v^2)} T.\end{aligned}$$

Это дает с помощью подстановки, принимая во внимание (38) и (7),

$$\mathfrak{G}'_x = \frac{1}{c \sqrt{c^2 - v^2}} \{ (c^2 - v \dot{x}) \mathfrak{G}_x + v H + v \dot{y} \mathfrak{G}_y - v \dot{z} \mathfrak{G}_z - v p V - v T S \}$$

или с введением энергии E из (10)

$$\mathfrak{G}'_x = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{G}_x - \frac{v (E + pV)}{c^2} \right). \quad (29)$$

Если вместо энергии E ввести R — гиббсову «тепловую функцию при постоянном давлении»

$$R = E + pV, \quad (30)$$

изменение которой дает при изобарных процессах подведенное тепло, то последнее соотношение можно записать проще:

$$\mathfrak{G}'_x = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left(\mathfrak{G}_x - \frac{v}{c^2} R \right). \quad (31)$$

§ 11

Если продифференцировать уравнение (29) по времени t , получим

$$\frac{d\mathfrak{G}'_x}{dt} = \frac{d\mathfrak{G}'_x}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \left\{ \frac{d\mathfrak{G}_x}{dt} - \frac{v}{c^2} \left(\frac{dE}{dt} + p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} \right) \right\};$$

отсюда следует, учитывая (27), (20), (14) и (11), соотношение между x -компонентами силы $\tilde{\mathfrak{F}}$, а именно:

$$\tilde{\mathfrak{F}}'_x = \tilde{\mathfrak{F}}_x - \frac{v}{c^2 - v \dot{x}} (\tilde{\mathfrak{F}}_y \dot{y} + \tilde{\mathfrak{F}}_z \dot{z} + V \dot{p} + T \dot{S}). \quad (32)$$

Если сравнить это соотношение с найденным выше соотношением (21), то оказывается, что последнее не обладает общностью, а верно только тог-

да, когда $p = 0$ и $S = 0$, т. е. когда процесс протекает изобарно и адиабатически. В действительности это свойство характерно для рассмотренного там процесса — движения некоторого электрически заряженного, теплопроводящего твердого тела в электромагнитном поле в вакууме.

Наконец, здесь могли бы найти место общие условия между значениями, которыми обладают энергия тела, а также произведенная внешняя работа и подведенное тепло для обеих систем отсчета.

Для энергии E мы имеем по (10)

$$E' = \dot{x}' \mathfrak{G}'_x + \dot{y}' \mathfrak{G}'_y + \dot{z}' \mathfrak{G}'_z + T' S' - H'.$$

Следовательно, благодаря подстановке уже выведенных соотношений,

$$E' = \frac{c}{V \sqrt{c^2 - v^2}} \left\{ E - v \mathfrak{G}_x - \frac{v(\dot{x} - v)}{c^2 - v\dot{x}} pV \right\}. \quad (33)$$

Для определенной в (30) *тепловой функции* R в штрихованной системе имеет место простое условие:

$$R' = \frac{c}{V \sqrt{c^2 - v^2}} (R - v \mathfrak{G}_x). \quad (34)$$

Подведенная извне *работа перемещения* при некотором бесконечно малом обратимом изменении состояния тела для штрихованной системы отсчета равна

$$\begin{aligned} & \delta'_x dx' + \delta'_y dy' + \delta'_z dz' = \\ & = \frac{c}{V \sqrt{c^2 - v^2}} \left\{ \delta_x dx + \delta_y dy + \delta_z dz - v dt \left(\delta_x + \frac{\dot{x} - v}{c^2 - v\dot{x}} (V\dot{p} + T\dot{S}) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

Кроме того, работа сжатия

$$-p' dV' = -\frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}} p dV - \frac{vc \sqrt{c^2 - v^2}}{(c^2 - v\dot{x})^2} pV d\dot{x}, \quad (36)$$

а подведенное тепло

$$T' dS' = \frac{c \sqrt{c^2 - v^2}}{c^2 - v\dot{x}} T dS. \quad (37)$$

§ 12

Выведенные ранее соотношения между штрихованными и нештрихованными величинами можно частично представить более просто, если отыскать те выражения, которые остаются инвариантными при преобразованиях от одной системы отсчета к другой. Такими инвариантами являются

$$y, z, p, S, \mathfrak{G}_y, \mathfrak{G}_z, \frac{H}{V \sqrt{c^2 - v^2}}, G \frac{\sqrt{c^2 - v^2}}{v}, \dots$$

а также дифференциальные выражения

$$\sqrt{c^2 - q^2} dt, \quad H dt, \quad V dt, \quad T dt, \quad \tilde{\mathfrak{S}}_y dt, \quad \tilde{\mathfrak{S}}_z dt, \\ E dt - \mathfrak{G}_x dx, \quad R dt - \mathfrak{G}_x dx, \dots$$

Все эти величины не изменяют своего значения, если их заменить соответствующими штрихованными величинами. Отсюда также следует, что характерный для принципа наименьшего действия интеграл по времени, взятый от некоторого определенного начального состояния 1 до некоторого определенного конечного состояния 2

$$W = \int_1^2 H dt,$$

который можно назвать соответствующей данному процессу «величиной действия», имеет то же самое значение как для штрихованной системы отсчета, так и для нештрихованной. Если принять теорему, что для величины действия существует некоторый вполне определенный элементарный квант ¹⁴

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек.}$$

то можно также сказать: каждому изменению в природе соответствует определенное, независимое от выбора системы отсчета число элементов действия. Ясно, что благодаря этой теореме значение принципа наименьшего действия расширяется с новой стороны. Однако здесь не будем подробнее останавливаться на этом или подобных вопросах.

Раздел третий ПРИМЕНЕНИЯ

§ 13

Важнейшее следствие из установленных в предыдущем разделе общих соотношений касается зависимости физического состояния тела от его скорости. Можно достаточно общо показать, что кинетический потенциал H , а следовательно, и все параметры состояния, могут быть непосредственно представлены как функции скорости, объема и температуры, если только они известны как функции объема и температуры для состояния покоя.

С этой целью мы обозначим через $H_0, p_0, S_0, E_0 \dots$ те функции обеих переменных V и T , в которые переходят функции $H, p, S, E \dots$ трех переменных q, V, T , когда в них подставлена $q = 0$. Кроме того, обозначим через H'_0, p'_0, S'_0, E'_0 те функции трех переменных q, V, T , в которые переходят функции $H_0, p_0, S_0, E_0 \dots$ обеих переменных V и T , если

¹⁴ *M. Planck. Vorlesungen über Wärmestrahlung. Leipzig, 1906, p. 162.*

ввести в них вместо V

$$V' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} V,$$

а вместо T

$$T' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} T.$$

Мы исходим теперь из условия (26) и введем в него $q' = 0$. Тогда, учитывая (17), получим в принятых обозначениях

$$H = \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} H'_0; \quad (38)$$

тем самым H представлена как функция трех переменных q , V , T , если H_0 известно как функция обеих переменных V и T . Тогда с помощью H определены по (6) и (7) все другие физические параметры состояния. Так, получаем прежде всего для давления

$$p = p'_0. \quad (39)$$

Итак, если из обычных уравнений состояния известно давление покоящегося тела как функция объема и температуры, то отсюда непосредственно следует уравнение состояния движущегося тела. Таким же образом энтропия

$$S = S'_0. \quad (40)$$

Кроме того, компоненты количества движения

$$\mathfrak{G}_x = G \frac{\dot{x}}{q}, \quad \mathfrak{G}_y = G \frac{\dot{y}}{q}, \quad \mathfrak{G}_z = G \frac{\dot{z}}{q},$$

причем G — результирующее количество движения — по (38) равно

$$G = \frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{q}{c \sqrt{c^2 - q^2}} H'_0 + \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)'_0 \frac{cqV}{(c^2 - q^2)^{3/2}} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)'_0 \frac{cqT}{(c^2 - q^2)^{1/2}} \right\},$$

$$G = \frac{q}{c^2 - q^2} V p'_0 + \frac{q}{c^2 - q^2} T S'_0 - \frac{q}{c \sqrt{c^2 - q^2}} H'_0. \quad (41)$$

Кроме того, энергия, согласно (10),

$$E = \frac{q^2}{c^2 - q^2} V p'_0 + \frac{c^2}{c^2 - q^2} T S'_0 - \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} H'_0. \quad (42)$$

Если учесть, что $E_0 = TS_0 - H_0$, а

$$E'_0 = \frac{cT}{\sqrt{c^2 - q^2}} S'_0 - H'_0,$$

то можно написать

$$E = \frac{c}{V\sqrt{c^2 - q^2}} E'_0 + \frac{q^2}{c^2 - q^2} V p'_0. \quad (43)$$

Наконец, тепловая функция R по (30)

$$R = \frac{c^2}{c^2 - q^2} V p'_0 + \frac{c^2}{c^2 - q^2} T S'_0 - \frac{c}{V\sqrt{c^2 - q^2}} H'_0, \quad (44)$$

или, так как

$$R'_0 = \frac{cV}{V\sqrt{c^2 - q^2}} p'_0 + \frac{cT}{V\sqrt{c^2 - q^2}} S'_0 - H'_0,$$

то

$$R = \frac{c}{V\sqrt{c^2 - q^2}} R'_0. \quad (45)$$

С введением тепловой функции R количество движения G по (41) записывается проще:

$$G = \frac{q}{c^2} R = \frac{q}{c \sqrt{c^2 - q^2}} R'_0. \quad (46)$$

§ 14

Особые условия, которые содержатся в вышеуказанных уравнениях, можно объединить в одно-единственное дифференциальное уравнение, которое действительно для функции H трех переменных q , V , T в самом общем случае. Именно, если подставить в уравнение (46) для G выражение $\partial H / \partial q$ и для R значение $E + pV$, то, учтя (10), получается уравнение

$$T \frac{\partial H}{\partial T} + V \frac{\partial H}{\partial V} - \frac{c^2 - q^2}{q} \cdot \frac{\partial H}{\partial q} - H = 0. \quad (47)$$

Это дифференциальное уравнение представляет собой наиболее общее выражение при применении принципа относительности к кинетическому потенциалу. Его общий интеграл выражен через (38), в чем также можно легко убедиться. Тогда кинетический потенциал H — однородная функция первой степени трех переменных T , V и $\sqrt{c^2 - q^2}$.

§ 15

Применим теперь наши выводы к специальному случаю излучения абсолютно черного тела. Все законы движения излучения абсолютно черного тела получаются прямо из известных простых термодинамических формул для некоторого покоящегося излучения. Для подобного излучения по закону Стефана — Больцмана

$$E_0 = \alpha T^4 V,$$

Кроме того, максвелловское давление, создаваемое излучением,

$$p_0 = \frac{1}{3} \alpha T^4,$$

и энтропия покоящегося излучения

$$S_0 = \int \frac{dE_0 + p_0 dV}{T} = \frac{4}{3} \alpha T^3 V.$$

Из этих значений, действительных для $q = 0$, следуют в соответствии с определением (§ 13) соотношения:

$$E'_0 = \frac{\alpha c^5 T^4 V}{(c^2 - q^2)^{5/2}}, \quad p'_0 = \frac{\alpha c^4 T^4}{3(c^2 - q^2)^2}, \quad S'_0 = \frac{4\alpha c^4 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^2},$$

с помощью которых из (39), (40), (43) и (46) получаем значения, действительные для какой угодно скорости q

$$p = \frac{\alpha c^4 T^4}{3(c^2 - q^2)^2}, \quad S = \frac{4\alpha c^4 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^2}, \quad E = \frac{\alpha c^4 (3c^2 - q^2)}{3(c^2 - q^2)^3} T^4 V,$$

$$G = \frac{q}{c^2} (E + pV) = \frac{4\alpha c^4 q}{3(c^2 - q^2)^3} T^4 V,$$

в полном соответствии с уравнениями § 1.

§ 16

Количеством движения G некоторого тела определена также его инертная масса. Эта величина, которая играет такую фундаментальную роль в чистой механике, низводится в общей динамике до второстепенного понятия. Ибо как только количество движения уже не пропорционально скорости, масса тела не постоянна; кроме того, мы приходим к весьма различной зависимости массы от скорости, смотря по тому, делится ли количество движения на скорость q или дифференцируется по q , причем тогда еще необходимо задать, каким образом производится дифференцирование: изотермически ли, адиабатно ли и т. д. Некоторое другое значение для массы получается в общем, если исходить из энергии E и дифференцировать ее по $q^2/2$. Как назвать эти различные выражения — естественно, дело определения.

Здесь под «массой» M некоторого тела будем понимать ту независимую от скорости тела величину, которая получается, когда делят количество движения G на скорость q , и полагают в полученном частном $q = 0$; следовательно, в наших обозначениях из (46)

$$M = \left(\frac{G}{q} \right)_0 = \frac{R_0}{c^2} = \frac{E_0 + pV_0}{c^2}. \quad (48)$$

Эта величина в общем зависит еще от температуры T и объема V тела. Если подставить в выражение G/q скорость q , не равную нулю, то мы назо-

вом частное, как общепринято, «поперечной» массой тела, в то время как, напротив, производная dG/dq представляет «продольную» массу¹⁵. Для продольной массы следует различать «изотермо-изохорную» массу от «адиабатно-пзобарной» массы и т. д., ибо производная имеет только тогда определенное значение, когда указан способ дифференцирования. Для частного случая, когда скорость $q = 0$, поперечная и продольная массы всех родов одинаковы и переходят в (48).

Поэтому масса некоторого покоящегося излучения абсолютно черного тела согласно (5) равна

$$\frac{4\alpha T^3 V}{3c^2},$$

поперечная масса некоторого движущегося излучения абсолютно черного тела

$$\frac{G}{q} = \frac{4\alpha c^4 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^3},$$

продольная изотермо-изохорная масса того же излучения¹⁶

$$\frac{dG}{dq} = \frac{4\alpha c^4 (c^2 + 5q^2)}{3(c^2 - q^2)^4} T^3 V,$$

продольная адиабатно-изохорная масса

$$\left(\frac{dG}{dq} \right)_{S,V} = \frac{4\alpha c^4 (3c^2 - q^2)}{9(c^2 - q^2)^4} T^3 V,$$

а продольная адиабатно-изобарная масса

$$\left(\frac{dG}{dq} \right)_{S,p} = \frac{4\alpha c^6 T^3 V}{3(c^2 - q^2)^4}.$$

§ 17

Поразительна в соотношении (48) прежде всего тесная взаимосвязь массы тела с тепловой функцией R_0 . Ввиду того, что массу легко измерить в граммах, величину R_0 можно задать непосредственно в абсолютной системе единиц СГС. Однако прямо проверить это значение термодинамическим способом нельзя, ибо чистая термодинамика оставляет неопределенной в выражении для тепловой функции, как и в выражении для энергии, некоторую аддитивную постоянную. В этом отношении условие (48) выступает как существенное дополнение термодинамического определения энергии. Напротив, возможность экспериментальной проверки теории открывается благодаря учету изменения тепловой функции R_0 с измене-

¹⁵ М. Abraham. Theorie der Elektrizitat, Bd. II, p. 186.

¹⁶ К. Mosengeil. Ann. Phys., 1907, 22, § 9. Там масса определена не через количество движения, как здесь, а через энергию.

нием температуры и объема, а также химических свойств. Действительно, согласно уравнению (48), инертная масса тела изменяется с каждым увеличением или уменьшением количества теплоты, и притом прирост массы всегда равен количеству теплоты, которое берется извне при некотором изобарном изменении тела, деленному на квадрат скорости света в вакууме¹⁷.

При этом особенно примечательно то, что эта теорема справедлива не только для обратимых процессов, но вообще для любого необратимого процесса изменения состояния, так как соотношение между тепловой функцией и подведенным извне теплом основывается на первом начале термодинамики. Конечно, вследствие высокого порядка c^2 относительное изменение массы тела при простом нагревании или охлаждении тела настолько незначительно, что оно, вероятно, никогда не поддается прямому измерению. Более сильное воздействие можно было бы ожидать при привлечении химических тепловых эффектов, хотя и здесь эффект едва ли измерим.

Рассчитаем, например, убыль массы 1,5 молей гремучего газа ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 18 \text{ г}$), которые конденсируются в 1 моль воды при атмосферном давлении и комнатной температуре. Необходимая для этого теплота в единицах системы СГС

$$r = 68\,400 \cdot 419 \cdot 10^5 = 2,87 \cdot 10^{12};$$

следовательно, уменьшение массы

$$\frac{r}{c^2} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ мг}$$

— все еще исчезающе малая величина.

§ 18

По развитой здесь теории можно, следовательно, представить себе внутри каждого тела запас энергии, величина которой так колоссальна, что для обычно наблюдаемых нами процессов нагревания и охлаждения, пусть даже сравнительно глубоких, связанных с значительными тепловыми эффектами при химических превращениях, она изменяется очень незначительно. Это справедливо до самых низких достижимых температур, так как удельная теплоемкость тела, как и тепло, выделяющееся в процессе химических реакций, сохраняют свой порядок величины и вблизи абсолютного нуля.

¹⁷ Действительно, то же самое следствие вывел уже А. Эйнштейн (А. Эйнштейн. Собр. научн. тр., т. I. М., 1965, стр. 36—38) при применении принципа относительности к специальному процессу излучения, правда, с помощью предположения, допустимого только в первом приближении, что полная энергия движущегося тела складывается аддитивно из кинетической энергии и энергии в покоящейся системе отсчета. Там имеется также указание на возможную проверку теории по наблюдениям за солями радия.

Пусть неограниченно уменьшается температура покоящегося тела (при постоянном внешнем давлении). Тогда его внутренняя энергия не стремится к нулю, что, впрочем, исключено также потому, что теплота реакций между двумя химически взаимодействующими телами остается конечной и при очень низких температурах, и, наоборот, сохраняет с точностью до несущественных членов то же значение, что и для любых конечных температур. Этот запас энергии, который сохраняется у тела и при абсолютном нуле и в сравнении с которым все встречающиеся в обычных физических и химических процессах тепловые эффекты ничтожны, назовем «скрытой энергией» тела. Скрытая энергия совершенно независима от температуры и движений химических атомов¹⁸. Ее местонахождение следует искать внутри химических атомов. По своей природе она могла бы быть как потенциальной, так и кинетической. Действительно, ничего не мешает предположить, а с электродинамической точки зрения это было бы вполне понятно, что внутри химических атомов имеют место некие стационарные процессы движения типа устойчивых колебаний, которые не связаны с излучением или связаны с незначительным излучением. Энергия этих колебаний, которая может быть весьма значительной, пока атомы остаются неизменными, могла бы тогда проявиться только через инерцию, которую они противопоставляют поступательному ускорению колеблющейся системы и находящемуся с ней в тесной связи гравитационному воздействию. Для дальнейшего развития разумеется уже недостаточны воззрения, почерпнутые из кинетической теории газов, согласно которым инертная масса рассматривается как нечто первично заданное, а химические атомы — как твердые тела или простые материальные точки. В частности, здесь должен был бы потерять свое значение больцмановский закон о равномерном распределении энергии в состоянии статистического равновесия. Но что в области внутриатомных процессов простые гипотезы кинетической теории газов нуждаются в глубоких дополнениях, становится понятным уже при беглом взгляде на спектр ртути — это общепризнано.

Если, как было сказано, о существовании и величине скрытой энергии можно судить, как правило, лишь косвенно, из теоретических соображений, то имеется, однако, некоторое определенное условие, когда она прямо вступает в действие термодинамически. Это происходит при некотором изменении или расщеплении химического атома, ибо в этом случае, по закону сохранения энергии, скрытая энергия должна стать свободной. Насколько незначительной могла показаться перспектива осуществления подобного рода радикального процесса еще десять лет назад, настолько теперь она, благодаря открытию радиоактивных элементов и их превращений, стала реальной. В самом деле, наблюдения сильных, длительных тепловых выделений радиоактивных веществ дают прямое обоснование

¹⁸ Ср., например: *E. Bose. Phys. Z., 1904, 5, 356, 731.*

предположению, что источником этих тепловых выделений служит не что иное, как скрытая энергия атомов.

С большой скрытой энергией по условию (48) связана также и большая масса. С этим хорошо согласуется то обстоятельство, что радиоактивные элементы обладают особо высоким атомным весом и что их соединения принадлежат к специфически наиболее тяжелым. По Прехту¹⁹ 1 г атома радия, если его окружить достаточно толстым слоем свинца, развивает $134,4 \cdot 225 = 30\,240$ кал/час. Это дает по (48) уменьшение массы за час

$$\frac{30\,240 \cdot 419 \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{20}} \text{ г} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ мг},$$

или уменьшение массы за год в 0,012 мг.

Эта величина, конечно, все еще так мала, особенно учитывая высокий атомный вес радия, что она наверняка лежит вне пределов возможных измерений. Впрочем, с самого начала должно было бы казаться сомнительным, являются ли весы подходящим инструментом для такого рода измерений. Ибо соотношение (48) справедливо не для весовой, а для инертной массы, и уже во введении подчеркивалось, что обе эти величины отнюдь не являются тождественными, но крайней мере тогда, когда излучению абсолютно черного тела в вакууме, которое, безусловно, обладает инерцией, не приписывают никакого гравитационного действия. По всем нашим данным инерция и гравитация для различных веществ — от самых легких до самых тяжелых — во всех отношениях так тесно связаны друг с другом, что происхождение обоих эффектов нужно искать именно здесь, в скрытой энергии химических атомов. Если принять гравитацию прямо пропорциональной скрытой энергии, то зависящая от температуры инертная масса была бы немного, но только очень немного, больше, чем совершенно независимая от температуры весовая масса. Но, во всяком случае, заметное уменьшение скрытой энергии должно обнаруживаться в заметном уменьшении и весовой массы. Будет ли когда-нибудь такое влияние обнаружено — покажет будущее. Здесь речь идет о том, чтобы развить те следствия, которые получаются из комбинации принципа относительности и принципа наименьшего действия для понимания инерции.

¹⁹ J. Precht. Ann. Phys., 1906, 21, 599.

Раздел четвертый

ВВЕДЕНИЕ НОВЫХ НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

§ 19

Найденное в предыдущем разделе выражение (38) для кинетического потенциала обладает той же самой формой, как и установленное мною в более раннем исследовании²⁰ выражение для кинетического потенциала отдельной движущейся материальной точки с постоянной массой M

$$-Mc^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} + \text{const.} \quad (49)$$

Между тем соответствие не полное; для этого было бы необходимо, чтобы $M = -H'_0/c^2$, что по уравнению (48) никак не соответствует действительности. Причина этого кажущегося противоречия состоит в том, что величина H , названная здесь кинетическим потенциалом, означает здесь нечто другое, чем там, в чем можно проще всего убедиться из рассмотрения уравнений движения (6). Эти уравнения имеют в моей прежней работе точно такую же форму, как и здесь, но производные $\partial H/\partial \dot{x}$, $\partial H/\partial \dot{y}$, $\partial H/\partial \dot{z}$ обладают там другим значением, потому что там дифференцирование ведется не изотермо-изохорно, а адиабатно-изобарно. Материальная точка движется без подведения тепла извне, под постоянным внешним давлением, равным нулю, следовательно, по § 6, с меняющимся объемом и меняющейся температурой. Для того чтобы сделать отчетливым указанное различие, я хочу здесь обозначить прежнюю величину H через K , так что уравнения примут вид

$$\left(\frac{dK}{d\dot{x}} \right)_{p, S} = \left(\frac{dH}{d\dot{x}} \right)_{V, T} \quad (50)$$

и т. д., причем по (49)

$$K = -Mc^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} + \text{const.} \quad (51)$$

Полное соответствие этих соотношений с формулами предыдущего раздела обнаруживается отчетливой всего, когда мы заменяем полностью в уравнениях (6) и (7) принципа наименьшего действия независимые переменные V и T через p и S . Тогда эти уравнения примут вид:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dK}{d\dot{x}} \right)_{p, S} = \mathfrak{F}_x \quad (52)$$

и т. д.

$$\left(\frac{dK}{dp} \right)_S = -V, \quad \left(\frac{dK}{dS} \right)_p = -T, \quad (53)$$

²⁰ *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1906, 8, 140.*

причем

$$K = H - pV - TS. \quad (54)$$

Что это условие фактически вполне равнозначно (6) и (7), проще всего установить прямо, подставив значение (54) для K в уравнения (52) и (53) и заменив дифференцирование H по независимым переменным p и S дифференцированием по независимым переменным V и T . Если учесть, что по (10) и (30)

$$K = q \frac{dH}{dq} - pV - E = qG - R,$$

то с помощью подстановки в (46) получим

$$K = - \frac{V \sqrt{c^2 - q^2}}{c} R'_0.$$

Для того чтобы можно было сравнить это соотношение с найденным мною ранее соотношением (51), мы должны ограничиться адиабатно-изобарными процессами, ибо соотношение (51) было выведено только для таких процессов. Но для адиабатно-изобарного процесса по § 6 объем

$$V' = \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

постоянен. Так же постоянна и температура

$$T' = \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}};$$

следовательно, тогда R'_0 независимо от q . Мы напомним поэтому R_0 вместо R'_0 и получим тогда по (48)

$$K = - \frac{V \sqrt{c^2 - q^2}}{c} R_0 = -Mc^2 \sqrt{c^2 - q^2}$$

в полном соответствии с (51).

ЗАМЕЧАНИЯ О ПРИНЦИПЕ ДЕЙСТВИЯ И ПРОТИВОДЕЙСТВИЯ В ОБЩЕЙ ДИНАМИКЕ *

Господа!

Ньютоновский принцип равенства действия и противодействия, как известно, имеет подлинным своим содержанием утверждение о постоянстве количества движения или импульса; я хотел бы поэтому говорить об этом принципе только в смысле названного утверждения, а именно в связи с его значением для общей динамики, которая охватывает не только механику в более узком смысле, но также электродинамику и термодинамику.

Многие из нас, вероятно, еще помнят ту сенсацию, которая возникла, когда Г. А. Лоренц в своей системе атомистической электродинамики, построенной на основе неподвижного эфира, отверг общую справедливость третьей аксиомы Ньютона, и этого было вполне достаточно, чтобы указанное обстоятельство, например со стороны А. Пуанкаре, рассматривалось как серьезное возражение против теории Лоренца. Некоторое успокоение пришло лишь после того, как было показано, особенно исследованиями М. Абрагама, что принцип противодействия, однако, можно еще спасти, и даже во всей его общности, лишь в том случае, если, помимо известного до сих пор понятия механического количества движения, ввести некоторое новое понятие — электромагнитное количество движения. Абрагам это сделал еще более убедительно тем, что он сопоставил сохранение количества движения с сохранением энергии. Как принцип энергии нарушается, когда не принимают во внимание электромагнитную энергию, и выполняется, когда этот вид энергии вводится, так же и принцип противодействия нарушается, когда рассматривают только механическое количество движения, и, напротив, выполняется, как только учитывается еще и электромагнитное количество движения.

Вместе с тем это само по себе, конечно, неуязвимое сравнение не затрагивает одно существенное обстоятельство. Дело в том, что в случае энергии мы и без того уже знакомы с целым рядом различных ее видов: кинетическая энергия, гравитация, энергия упругой деформации, теплота, химическая энергия, и ничего принципиально нового не происходит, когда эти

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1908, 10, 728—732; Phys. Z., 1908, '9, 828—830; Verhandl. Ges. Dtsch. Naturforsch. und Ärzte zu Köln, 1908, 2 (1); 1909, 53. Доложено на заседании физической секции 80 съезда немецких естествоиспытателей и врачей в Кельне 23 сентября 1908 г. Перевод В. П. Визгина.*

различные формы пополняются еще одной формой — электромагнитной энергией. Напротив, в случае количества движения до сих пор была известна только одна форма, а именно механическая. В то время как энергия уже с самого начала представляла собой универсальное физическое понятие, количество движения было до сих пор только механическим понятием, принцип противодействия — только механическим утверждением, и поэтому возникает необходимость произвести известное расширение, пусть даже переворот принципиального рода, в результате которого относительно простое и единое до сих пор понятие количества движения приобрело бы значительно более сложный характер.

Нельзя ли теперь также и с точки зрения общей динамики, несмотря на то, что она охватывает как механические, так и электромагнитные формы, придать все-таки определению количества движения некий единый смысл, как это раньше было в механике? Ответ на этот вопрос во всяком случае привел бы также и к прогрессу в понимании подлинного значения принципа противодействия.

Действительно, представляется, что такое единое определение количества движения допустимо и выполнимо, по крайней мере, когда принимают эйнштейновскую теорию относительности¹. Правда, следует подчеркнуть, что эту теорию в настоящее время еще никоим образом нельзя считать подтвержденной. Но так как ее отклонения от остальных принимаемых во внимание теорий ограничиваются лишь крайне малыми членами, то во всяком случае можно говорить, что она как раз с точностью до этих отклонений может рассматриваться как правильная, и поэтому дальнейшие рассмотрения при всех обстоятельствах сохраняют известное значение.

В теории относительности количество движения приписывается целиком тому вектору, который выражает поток энергии, но не только пойнтинговский электромагнитный, но вообще любой поток энергии. С точки зрения теории близкодействия любой вид энергии может передаваться лишь посредством непрерывного распространения, но не в результате скачкообразного изменения места его локализации в пространстве. Поэтому принцип энергии требует вообще, чтобы изменение всей энергии, находящейся в каком-либо пространстве, было равно некоторому поверхностному интегралу, а именно алгебраической сумме всех энергий, втекающих (или вытекающих) через поверхность, окружающую это пространство. Поток может осуществляться в виде излучения, как в случае вектора Пойнтинга с помощью проводника, при давлении или ударе и при теплопроводности посредством конвекции, при прохождении атомов или электронов через рассматриваемую поверхность. Во всяком случае полный поток энергии в каждом месте пространства, отнесен-

¹ Ср. особенно Ф. Хазенёрль (*F. Hasenöhrle*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1907, 31, 1400), который хотя и не исходит непосредственно из теории относительности, но все-таки, насколько я понимаю, приходит к совершенно аналогичным результатам.

ный к единицам поверхности и времени, представляет собой определенный конечный вектор, и частное от деления этого вектора на квадрат скорости света c в самом общем случае является количеством движения, отнесенным к единице объема.

Возьмем в качестве примера некоторую весомую жидкость, движущуюся под давлением p со скоростью q . Через элемент поверхности, принадлежащий плоскости, нормальной к скорости q , протекает за время dt некоторое количество энергии с помощью проводника или конвекции. В первом случае это механическая работа $p \cdot df \cdot q \cdot dt$, во втором это $df \cdot \varepsilon \cdot q dt$, причем ε обозначает плотность энергии. Следовательно, по определению, плотность количества движения равна

$$\frac{(\varepsilon + p) q}{c^2}.$$

Если сравнить это выражение с обычным механическим количеством движения kq , где k — плотность жидкости, то получается

$$k = \frac{\varepsilon + p}{c^2}$$

— известное соотношение теории относительности².

С этой точки зрения, принцип равенства действия и противодействия можно рассматривать вполне общим образом как «закон инертности энергии».

Мы можем, однако, сделать еще один шаг. Как постоянство энергии приводит к понятию потока энергии, так и постоянство количества движения необходимо влечет за собой понятие «потока количества движения», или, короче, «потока импульса». Так как количество движения, находящееся в определенном пространстве, может изменяться только благодаря внешним воздействиям и, таким образом, согласно теории близкодействия, только благодаря процессам на поверхности этого пространства, то сумма упомянутых изменений в единицу времени есть поверхностный интеграл, который может рассматриваться как полный поток импульса, направленный внутрь пространства. Более существенная разница заключается в том, что энергия — скаляр, а количество движения — вектор. Поэтому втекающая в некоторое пространство энергия выражается одним поверхностным интегралом, и поток энергии является вектором. Наоборот, втекающее в некоторое пространство количество движения выражается тремя поверхностными интегралами соответственно трем компонентам количества движения, и поток импульса в некотором месте характеризуется *тензорной тройкой*, в терминологии В. Фойгта³, или шестью компонентами.

Чтобы получить представление о смысле этой тензорной тройки, рассмотрим сначала механическое количество движения и соответствующий

² Ср., например, *M. Planck. Ann. Phys.*, 1908, 25, 27, Gl. (48).

³ Ср.: *M. Abraham. Enzyklopädie math. Wiss.*, Bd. IV, S. 28.

ему поток импульса. Полный поток импульса, направленный внутрь некоторого пространства, и, следовательно, прирост находящегося внутри этого пространства количества движения в единицу времени равен результирующей механической силе, которая действует на полную массу, находящуюся в этом пространстве. Таким образом, поток импульса через элемент поверхности — не что иное, как механическое давление, отнесенное к элементу поверхности, и его компоненты представимы в виде

$$X_n = X_x \cos(nx) + X_y \cos(ny) + X_z \cos(nz),$$

$$Y_n = Y_x \cos(nx) + Y_y \cos(ny) + Y_z \cos(nz),$$

$$Z_n = Z_x \cos(nx) + Z_y \cos(ny) + Z_z \cos(nz),$$

где n — внутренняя нормаль элемента поверхности; $X_x, Y_y, Z_z, X_y = Y_x, Y_z = Z_y, Z_x = X_z$ — шесть компонент тензорной тройки, представляющей поток импульса.

Точно так же обстоит дело с электромагнитным потоком импульса в вакууме. Компоненты этой тензорной тройки — не что иное, как известные максвелловские напряжения. Интегрирование их по некоторой замкнутой поверхности дает полный поток импульса, направленный вовнутрь этой поверхности и, таким образом, прирост полного механического и электромагнитного количества движения, заключенного в этом пространстве. Весьма примечательно, что с помощью этого утверждения максвелловские напряжения приобретают некоторый физический смысл и для теории неподвижного эфира. Эти напряжения в названной теории, рассматриваемые как силы давления, лишены какого-либо смысла, поскольку некоторой силе, которая действует на нечто абсолютно неподвижное, по-видимому, нельзя придать никакого физического значения⁴. То, что максвелловские напряжения все-таки, несмотря на, так сказать, официальный отказ от них, утвердились в теории неподвижного эфира, тем что именно они зачастую оказывались удобным математическим средством для известных вычислений, уже могло навести на мысль, что им все же отведена какая-то особая физическая роль, благодаря которой их узаконили и в теории неподвижного эфира.

Представляется, что можно перенести понятие потока импульса также и на гравитационное поле, причем, не обращая внимания на дурное предзнаменование, здесь возникает целый ряд примечательных аналогий, однако более детальное обсуждение этой проблемы увело бы нас слишком далеко.

⁴ Ср.: *H. A. Lorentz. Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen. Leiden, 1895, S. 28.*

РАВНОМЕРНОЕ ВРАЩЕНИЕ II ЛОРЕНЦЕВО СОКРАЩЕНИЕ*

В дискуссии по сообщению П. Эренфеста «Равномерное вращение твердого тела и теория относительности», опубликованном в этом журнале¹, мне неоднократно встречалось мнение, что рассмотренный Эренфестом случай — равномерное вращение тела вокруг неподвижной оси — представляет собой трудность для теории относительности. Нелишне указать на недоразумение, лежащее в основе подобного мнения.

Утверждение, что объем тела, движущегося со скоростью q , кажется покоящемуся наблюдателю меньше в отношении $\sqrt{c^2 - q^2} : c$, чем наблюдателю, движущемуся со скоростью q , следует, вероятно, отличать от другого утверждения, что объем тела уменьшается в отношении $\sqrt{c^2 - q^2} : c$, когда тело переходит из состояния покоя в движение со скоростью q . Первое утверждение — одно из основных требований теории относительности. тогда как последнее неверно, по крайней мере в общем случае. Изменение, претерпеваемое объемом некоторого элемента тела при каком-либо изменении состояния, всегда существенно обусловлено внешними воздействиями, оказываемыми при этом на его поверхность, в особенности характером давления и способом подведения тепла. Пока это влияние неизвестно, нельзя ничего сказать о сокращении объема. Лучше всего это видно на примере легко сжимаемых тел, подобных газам, но это справедливо и для твердых тел. Тела, которое обладало бы «собственным», т. е. независимым от внешнего воздействия, объемом, в природе не существует, а в теории относительности — тем более. Попытка сделать плодотворной для теории относительности такую важную абстракцию, как понятие твердого тела, кажется мне не обещающей настоящего успеха².

Проблема определения деформации как-то ускоренного тела в теории относительности, как и в обычной механике, является в действительности проблемой *теории упругости*. Недавно я дал решение для специального случая квазистационарной трансляции³. Из него, между прочим, следует, что при адиабатно-изобарном ускорении некоторого тела всегда появляется лоренцевское сокращение, но это неверно для общего случая.

Ускорение у вращающегося тела во всяком случае является неизобарным для всех отдельных элементов тела, однако и в этом случае проблема может быть легко решена, если известен кинетический потенциал упругих деформаций. При отыскивании выражения для кинетического потенциала следует учесть, что эта функция, отнесенная к единице объема, инвариантна по отношению ко всем преобразованиям Лоренца.

* *M. Planck. Phys. Z., 1910, 11, 294.* Перевод И. Я. Итенберга, А. М. Френка.

¹ *P. Ehrenfest. Phys. Z., 1909, 10, 918.*

² В недавно опубликованном сообщении (*Ann. Phys., 1909, 30, 1*) М. Борн ограничился определением твердости для одного-единственного электрона. Можно, конечно, не возражать с самого начала против этого. Но что касается сохранения требования «твердости» для отдельного электрона, то оно не может быть проверено физическими методами и на основе законов теории относительности.

³ *M. Planck. Ann. Phys., 1908, 26, 24.*

СТАТЬИ И РЕЧИ

О НОВОЙ ФИЗИКЕ *

Уважаемые дамы и господа!

Чтобы составить себе правильное представление о разносторонней деятельности общества содействия немецкой науке, лучше всего хотя бы один раз глубже познакомиться с вкладом, который оно внесло и продолжает сейчас вносить в интересах развития какой-то одной научной отрасли. Ибо нет ни одной такой отрасли, в которой общество со дня своего основания не добилося бы заметных успехов. Но особенно важным и необходимым для нормального развития было его участие в тех науках, которые в определенный момент испытывали коренной перелом. И поскольку к этим наукам принадлежит и физика, я приглашаю вас обсудить вместе со мной некоторые новые идеи, которые вошли в эту науку совсем недавно.

Не будет преувеличением сказать, что по своей глубине и остроте кризис, в котором находится сегодня физическое мировоззрение, превышает все предыдущие. Кризис усугубляется еще тем, что он наступил в момент, когда казалось, что физическая наука достигла высшей степени совершенства. Еще совсем недавно с полным правом можно было считать, что физика находится на прямом пути к своей идеальной конечной цели, именно к удовлетворительному объяснению закономерного хода всех физических явлений на основе механики и электродинамики. Многовековая тайна тяготения разгадана, законы излучения света и теплоты открыты, даже странные явления радиоактивности в основном поняты, а атомистика добилась неслыханных успехов, ибо казалось, что мы очень близки к пониманию

* *M. Planck. Z. angew. Chem.*, 1929, 42, 4. Доклад, прочитанный 2 декабря 1929 г. в Дрездене на публичном собрании общества содействия немецкой науке. Перевод А. М. Френка.

Статьи данного раздела расположены не в хронологическом порядке, а по следующему принципу: 1. Статьи «Из новой физики» и «Теоретическая физика» представляют собой речи, произнесенные для широкой публики. 2. Статьи «Генрих Рудольф Герц», «Пауль Друде» и т. д. посвящены отдельным ученым. К этим статьям примыкают воспоминания Планка о значительных событиях в физике. 3. Генезису физических идей и их влияние на развитие наук посвящены статьи «Двадцать лет работы над физической картиной мира» и «Происхождение и влияние научных идей». Все вышеуказанные статьи переведены на русский язык впервые. 4. «Возникновение и постепенное развитие теории квант» и следующие три статьи посвящены квантам, термодинамике и релятивизму. 5. Академические речи объединяют ответные речи неперменного секретаря Берлинской академии М. Планка на выступления вновь избранных членов Академии и охватывают период 26 июня 1913 г. — 4 июля 1929 г. (Прим. составителя.)

строения атома и тончайших процессов, происходящих в нем. Удовлетворение этими успехами возрастало еще от сознания, что в микрокосмосе оказываются действительными те законы, которым столетиями доверяли в больших масштабах астрономического пространства. Оказалось, что отрицательные электроны вращаются вокруг атомного ядра подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца. Что в одном случае давала гравитация, то в другом обеспечивалось взаимным притяжением противоположно заряженных электрических зарядов. Думали, что остававшиеся существенные различия, например, что электроны могут вращаться только по определенным, скачкообразно отличающимся друг от друга траекториям, тогда как у планет ни одна траектория не имеет заранее каких-либо преимуществ перед другими, удастся каким-то образом объяснить позже.

Но эта надежда не сбылась; при дальнейшем развитии теории в этом направлении не продвинулись ни на шаг. Ни о взаимодействии электронов, которые из-за одноименности своих зарядов должны были сильно отталкиваться, ни о периоде их обращения вокруг ядра, ни о месте, в котором они находятся в разные моменты времени, нельзя было ничего сказать, ибо ни одну из этих величин нельзя было измерить ни прямо, ни косвенно. Наоборот: то, что удавалось установить путем наблюдений, свидетельствовало о необходимости нового представления о природе электрона.

Так, движущийся с определенной скоростью свободный электрон ведет себя вовсе не как отдельно летящий снаряд, а скорее как охватывающая равномерно все бесконечное пространство волна определенного периода. Это наиболее явно проявляется при отражении интенсивного пучка электронов от металлического кристалла, например никеля; отражение происходит точно по тем же законам, что и рентгеновского луча совершенно определенного периода, причем наблюдаются те же интерференционные и дифракционные явления. Однако интерферируют не два электрона между собой; каждый электрон сам по себе определяет всю дифракционную картину, так что в известной мере он интерферирует сам с собой. Волновая природа электрона позволяет непосредственно понять, почему электроны могут обращаться в атоме только по совершенно определенным траекториям. Поскольку каждая траектория повторяется, ясно, что она всегда должна содержать целое число длин волн, точно так же как длина замкнутой цепи всегда может быть равной только целому числу длин отдельных звеньев. Из этого условия вытекают как раз известные законы так называемых стационарных электронных орбит. Поэтому круговое движение электрона вокруг ядра скорее напоминает вращение совершенно симметричного кольца вокруг собственной оси, чем планеты вокруг Солнца.

Но если отдельный электрон должен быть представлен волной, распространяющейся по всем направлениям в пространстве, то возникает вопрос: что случилось с физическим смыслом того особого места, в котором находится электрон? Ответ на этот вопрос, как бы парадоксально он ни звучал, характерен для новой теории. Он прост: электрон, обладающий определенной скоростью, вообще не расположен в определенном месте. Это можно себе

представить либо так, будто заряд электрона в известной мере размазан и распределен на всю круговую орбиту, либо еще радикальнее, но пока более целесообразно, что электрон все же точечный, но принципиально не существует средства определить его положение.

В этом предложении, как ни в каком другом, раскрывается резкая противоположность новой и старой физики. Эта противоположность входит очень глубоко в наши фундаментальные представления, доходя до корня нашей познавательной способности. Она ставит трудную задачу построения нового здания физической теории на частично измененной основе.

До сих пор исходной точкой всего каузального физического мышления было убеждение, что если в изолированной системе известны положения и скорости всех составляющих ее точечных масс, включая электроны, а окружающее ее электромагнитное поле в определенный момент задано, то все без исключения процессы, происходящие внутри системы, можно определить однозначно для всех последующих моментов времени. А расчеты можно провести на основе достаточно развитой теории.

В новой физике это положение отставляется и заменяется следующим: для находящихся в изолированной системе материальных точек принципиально нельзя одновременно установить определенные положения и скорости. В самом деле, определение следует из измерения, а каждое измерение связано с более или менее грубым воздействием на состояние системы, так что результат измерения всегда зависит и от способа его проведения. До тех пор пока система действительно изолирована от внешних воздействий, всякое взаимодействие с наблюдателем отсутствует и мы вообще не можем получить никаких сведений о ее свойствах. Таким образом, определить состояние физической системы в смысле прежней теории, т. е. независимо от средств измерения, принципиально невозможно.

Прежде всего следует признать, что подобная точка зрения в известном смысле обоснована. Сама по себе она совсем не нова. Действительно, что каждому измерению соответствует неточность, известно каждому. И дальнейшее обстоятельство, что использованный частный метод измерения вносит некоторое изменение в измеряемые процессы и этим вызывает появление ошибок в результате, во все времена учитывалось добросовестными наблюдателями как неизбежный и опасный источник погрешностей. Но до сих пор помогали себе тем, что к измеряемому объекту подходили возможно осмотрительнее, надеясь, что при неизбежном в дальнейшем усовершенствовании методов измерений, с одной стороны, и теоретических способов нахождения поправок, с другой, получаемые результаты станут во все возрастающей мере независимыми от способа измерения. В некоторых случаях мы даже были в состоянии вычислить физическую величину точнее, чем это удавалось сделать путем измерений. Так, например, известно, что распределение зарядов на поверхности заряженного проводящего эллипсоида можно было определить теоретически с точностью, которую никогда нельзя будет достигнуть прямым измерением.

Непривычное в новой теории заключается в том, что точность изме-

рения каждого физического состояния имеет вполне определенную границу. Для материальной точки это положение можно сформулировать так: неопределенность в измерении положения обратно пропорциональна неопределенности в измерении ее скорости. Чем точнее измеряется скорость, тем менее точно определяется положение, а если скорость измерена абсолютно точно, что, по крайней мере, принципиально не исключено, то положение остается совершенно неопределенным. В этом состоит смысл введенного мною выше допущения о неопределенности места электрона, скорость которого точно известна.

И наоборот, измерение скорости становится тем менее точным, чем точнее определено положение. К этому один пример. Самое точное и непосредственное определение места материальной точки достигается оптическим путем, либо прямым визированием свободным или вооруженным глазом, либо фотографированием. Но в любом случае точка должна быть освещена. При этом изображение будет тем резче, а значит измерение точнее, чем короче длина волны использованного света. Обычно действием света на освещаемый объект можно пренебречь. Но иначе обстоит дело, если в качестве объекта избран электрон. Каждый световой луч, падающий на электрон и отброшенный им, сообщает ему заметный импульс, причем тем больший, чем короче длина волны. Поэтому с уменьшением длины волны точность определения положения точки возрастает, но одновременно в соответствующей мере возрастает и неточность в определении скорости.

Бесспорно, что подобный ход мыслей внесет тревожную путаницу во многие до сих пор ясные понятия физики и снизит доказательную силу некоторых мысленных экспериментов, которые до сих пор считались очевидными. На первый взгляд кажется, что это сотрясет фундамент всего здания теоретической физики. Мы имеем еще один выразительный пример глубокого смысла подчеркнутого особенно Эрнстом Махом учения, что всегда следует остерегаться строить физические понятия на иной основе, чем непосредственные измерения, т. е. конкретные чувственные переживания.

С другой стороны, по моему мнению, нельзя перегибать палку и становясь на чисто позитивистскую точку зрения, отвергать реальную действительность, существующую вне и независимо от наших чувств. Наоборот, мы вместе с миром наших чувств, вместе со всей нашей планетой составляем лишь нечто ничтожное в этой действительности, о величии которой нам никогда не удастся составить себе полного представления. Теперь действительность заявила о себе неудобной для нашей познавательной способности стороной; она заставляет нас определенным образом менять ту картину, которую мы себе о ней составили.

Конечно, речь идет не об отбрасывании прежней картины и составлении совершенно новой, а о более тонком описании и частичном усовершенствовании этой картины, которая до сих пор полностью оправдывалась. Для физических явлений в больших масштабах, для так называемого макроскопического мира, понятия и законы старой классической физики полностью сохраняются. Больше того, проведенные до сих пор исследования отдель-

ных тончайших микроскопических явлений показали, что и для них многие черты обычной физической картины мира могут и должны быть без изменений перенесены в новую картину. Неизменными остаются великие принципы сохранения энергии и импульса, которые вновь подтвердились и в проведенных для их проверки весьма точных опытах (что было вовсе не очевидно), неизменными остаются основные законы термодинамики, в особенности сведение второго начала к законам статистики, неизменным сохраняется принцип относительности и связанная с ней грандиозная унификация образования физических понятий. Наконец, сохраняются наиболее явные признаки существования реального мира, универсальные постоянные природы, число которых даже возрастает на одно — элементарный квант действия. Последний накладывает печать реальности на обрисованную выше границу точности измерений и позволяет открыть ряд новых зависимостей, покрытых пока еще некоторым туманом.

Однако во всяком случае ясно — рамки обычной физики необходимо расширить, чтобы охватить и новые факты. Если я не ошибаюсь, это расширение должно идти в направлении отказа от одного закона, который до сих пор молча клали в основу всех физических рассуждений, как само собой разумеющийся. Этот закон состоит в том, что все физические явления можно описать как последовательность отдельных локальных процессов. Но физический мир не является простой суммой расположенных рядом в пространстве и во времени единичных миров, и некоторые явления не удастся объяснить, если не рассматривать физическую картину в целом. Нельзя же исчерпывающе описать картину художника, рассматривая лупой каждый отдельный ее участок и подробно анализируя увиденное. Утверждения новой физики можно понять, только если рассматривать измерительный прибор неотделимым от измеряемого объекта, поскольку оба принадлежат той же самой физической картине.

Уважаемые дамы и господа! Отдельные отрывки из новой физики, которые я сегодня смог изложить, должны были показать вам, с какими глубокими проблемами сегодня встречается эта наука. Но я надеюсь, что у вас не возникло чувство, будто превращения, о которых шла речь, являются плодом меняющихся, согласно моде, капризов спекулирующих теоретиков; эти превращения были вызваны властным велением результатов тщательных измерений. Каждый существенный успех в физическом познании может быть достигнут только в тесной связи с опытом. Мне нет необходимости здесь особо упомянуть, что такой успех имеет большое значение для техники, а значит для материального благосостояния нашего народа. Но сегодняшняя экспериментальная работа требует искусных инструментов, дорогостоящих материалов и прежде всего образованных и поставленных в достаточно независимые условия исследователей. Пусть общество содействия немецкой науке всегда будет в состоянии протянуть руку помощи в выполнении этих требований, в обеспечении в достаточной мере наиболее острых нужд исследователей.

Около 1880 г. немецкая теоретическая физика в целом находилась под знаком четырех звезд: Германа Гельмгольца, Густава Кирхгофа, Рудольфа Клаузиуса и Людвигу Больцмана. Первые два занимались главным образом механикой и электродинамикой, последние отдавали предпочтение термодинамике и атомистике. Никакие серьезные противоречия не разделяли этих исследователей, они вместе представляли одно в высшей степени гармоничное и замкнутое в себе мировоззрение, опирающееся, во-первых, на универсальный принцип наименьшего действия Гамильтона, включая принцип сохранения энергии, и, во-вторых, на второе начало термодинамики. В то время любой физик думал, что будущее развитие теоретической физики сведется в основном к применению указанных принципов. Никто не предчувствовал, что к этим основным орудиям науки вскоре прибавятся совершенно другие, независимые от них и равные им по силе. Подобные думы о будущем проявлялись не только в последних работах признанных старых лидеров, но и у представителей подрастающего нового поколения. Наиболее выдающийся из них, преждевременно скончавшийся Генрих Герц, несмотря на свое потрясающее достижение — открытие распространения электромагнитных волн в пустом пространстве, — не был новатором. Скорее его надо считать завершителем теории, поскольку ему удалось однозначно разрешить в пользу Максвелла давний спор между различными электродинамическими теориями и благодаря этому сделать дальнейший существенный шаг к единению физических теорий, именно к полному растворению оптики в электродинамике. В своей последней работе Герц довел построение ньютоновской механики до идеальной степени простоты. Руководящей идеей при этом было стремление исключить ту двойственность в понятии энергии, которая выражается в различии между кинетической и потенциальной энергиями. Он достиг цели принципиальным исключением понятия силы и сведением последней к воздействию скрытых движений; тогда любого вида потенциальная энергия может быть заменена кинетической. Правда, Герц никогда не предпринимал попытки хотя бы намером применить метод скрытых движений к какому-либо простейшему

* *M. Planck. Theoretische Physik. В кн.: Schmidt-Ott Festschrift. Aus 50 Jahren deutscher Wissenschaft. Berlin, 1930, S. 300—309. Печатается с небольшими сокращениями. Перевод А. М. Френка.*

конкретному случаю, например гравитации. Его удовлетворяла принципиальная возможность подобной гипотезы.

Хотя, исключая некоторые частности, в конце прошлого столетия теоретическая физика создавала внушительное впечатление замкнутого и законченного построения, внимательный наблюдатель, подобный Генриху Герцу, уже тогда мог заметить в некоторых местах ее фундамента определенные подозрительные пустоты, заполнение которых представлялось ему по меньшей мере затруднительным, но на которые он не преминул указать. Именно эти места стали сначала исходными пунктами критики, а затем вызвали самые грандиозные со времен Ньютона изменения в теоретической физике.

Само собой разумеется, что необходимость преобразования содержания физической теории не может вытекать из нее самой; теория сопротивляется любому изменению тем упорнее, чем сама она полнее и шире. Действительно, во всеобъемлюще и последовательно построенной системе идей любое изменение в одном звене одновременно неблагоприятно сказывается во многих других звеньях. Поэтому для отказа от теоретических законов, раньше повсеместно считавшихся правильными, а значит для основательной ревизии всего теоретического учения, необходимо воздействие извне больших сил в виде неоспоримых результатов экспериментальных исследований. Подобное преобразование теории, в свою очередь, ставит перед экспериментом ряд новых вопросов, ответ на которые указывает направление дальнейшего хода мыслей. Это характерное для новой физики внутреннее взаимодействие теоретических и экспериментальных исследований стало исключительно важным для успешного развития науки; оно является единственно верной гарантией добротности добытых результатов.

Среди проблем, которые Герц считал неясными и которыми он в последние годы считал себя обязанным заниматься главным образом, особое место занимали две; несмотря на все приложенные усилия, ему не удалось их преодолеть. Впоследствии именно эти две проблемы стали зародышевыми клетками новой физики. Речь идет о природе катодных лучей и об электродинамике движущихся тел. Каждая из этих проблем имеет свою историю и каждая стала исходной точкой для бурного дальнейшего развития. Рассмотрим их последовательно.

1. Электронная теория

Что касается открытых Плюккером в 1859 г. катодных лучей, то главный вопрос заключался в том, несут ли с собой эти лучи электрические заряды — а на это указывало их отклонение в магнитном поле, — или они подобно свету обладают волновой природой. Герц склонялся ко второй точке зрения в силу того, что, несмотря на все старания, ему не удалось вывести магнитную стрелку из состояния равновесия воздействием катодных лучей. Он считал возможным отождествить катодные лучи с давно, но тщетно разыскиваемыми продольными волнами в эфире, надеясь одно-

временно заполнить неприятный пробел в теории. Но эта надежда не оправдалась; наоборот, все множились доказательства в пользу того, что катодные лучи имеют корпускулярную природу и являются носителями отрицательного электричества. Решающими были опыты В. Вина по измерению их заряда и Э. Вихерта по измерению их скорости. Так было положено начало электронной теории. Стало по-настоящему увлекательным следить за тем, как при дальнейшем развитии экспериментальные и теоретические исследования работали рука об руку, лидируя поочередно. В начале первенствовал эксперимент; здесь наиболее значительные результаты были получены Ф. Ленардом, которому удалось добиться возникновения катодных лучей вне разрядного пространства. Наивысшей точки эксперимент достиг в 1895 г. в великом открытии В. К. Рентгена, который одним ударом открыл новую область физической науки и поставил перед теорией совершенно новые вопросы. К его достижениям косвенно относится открытие А. Беккерелем урановых лучей, дальнейшее изучение которых привело к открытию радиоактивных элементов и к теории радиоактивности Резерфорда — Содди.

Если исследование условий возникновения новых явлений и своеобразия их действий проводилось успешно, то попытки количественно проанализировать рентгеновские лучи длительное время терпели неудачу. Хотя вскоре выяснилось, что они представляют собой электромагнитные волны, возбужденные ударом электронов об антикатод, получить согласованные данные об их длине волны не удавалось. Дифракционные исследования, проведенные с помощью клиновидной щели, в лучшем случае позволяли устанавливать порядок величины длины волны. И тут уже решающий шаг сделал в 1912 г. теоретик М. Лауэ. С помощью своих сотрудников — экспериментаторов В. Фридриха и П. Книппинга — он заставил интерферировать рентгеновские лучи, дифрагированные на атомах кристалла; этим он доказал их периодичность. Если рассматривать кристалл как пространственную решетку, то при прохождении плоских периодических волн через кристалл вследствие дифракции на отдельных элементарных решетках возникают правильные разности хода отклоненных лучей, а значит интерференционные картины, измерение которых дает определенное соотношение между длиной волны лучей и постоянными кристаллической решетки. Это верно, конечно, только для однородных рентгеновских лучей, так как в противном случае в результате наложения интерференционные картины размазываются.

Благодаря открытию Лауэ, оказавшемуся полезным атомистике в той же мере, как и оптике, рентгеновские лучи, а вместе с ними гамма-лучи радиоактивных элементов, были окончательно включены в электродинамику. В то же время носители катодных лучей — свободные электроны — с их крайне ограниченной массой в рамках тогдашней физики оставались чем-то новым, хотя их открытие привело к пониманию различных явлений, считавшихся до тех пор загадочными. Еще Гельмгольц в 1881 г. в своей фарадеевской речи указал, что с точки зрения химической атомистики

эмпирические законы электролиза можно понять, лишь приписывая атомистическую структуру не только материи, но и электричеству. Эти постулированные Гельмгольцем атомы электричества впервые проявились в свободном виде, отделенные от материи, в катодных лучах; позже их вновь узнали в бета-лучах радиоактивных элементов. В противоположность атомам вещества, все атомы электричества одинаковы и отличаются лишь скоростями. Введение электронов сразу же пролило некоторый свет на сущность металлической проводимости.

Поскольку прохождение электрического тока через металл не вызывает химических изменений, напрашивалась мысль, что носителем тока в металлах являются свободные электроны. Это представление, восходящее еще к Вильгельму Веберу, было дальше развито Э. Рикке и П. Друде. После того как свободные электроны приобрели право гражданства, попытались проследить, что могут дать электроны в связанном состоянии; при этом натолкнулись на объяснение целого ряда других физических и химических свойств материи. Уже Друде свел к электронам в атоме оптическую дисперсию и химическую валентность вещества, различая для этого сильно и слабо связанные электроны. Первые определяют дисперсию, последние — валентность. Наконец, Г. А. Лоренц дал полное систематическое изложение всей электронной теории, обратив внимание на вопрос о том, можно ли и в какой мере сводить все константы, характеризующие вещество, к расположению и взаимодействию содержащихся в нем атомов и электронов. Если к этим результатам добавить те, которые получены в работах по радиоактивности, то окончательный результат исследований сущности вещества за последние 50 лет можно выразить так: существуют два элемента, из которых построено любое вещество — положительное и отрицательное электричество. Оба состоят исключительно из крошечных одинаковых частичек с противоположным по знаку равным зарядом, но очень разными массами. Более тяжелая положительная частица называется протоном, отрицательная, более легкая, — электроном, а их объединение — нейтроном. Каждый электрически нейтральный химический атом состоит из некоторого (определяемого атомным весом) числа тесно связанных между собой протонов и такого же числа электронов, часть которых жестко связана с протонами, образуя ядро атома¹, тогда как остальные движутся вокруг ядра. Число последних определяет порядковый номер элемента. От него зависят все химические свойства элементов.

II. Теория относительности

Вторая проблема, которой Генрих Герц активно занимался в период своей зрелости, была электродинамика движущихся тел. Исходя из того общего факта, что любое движение относительно, он, примыкая к Максвеллу, устанавливает для электродинамических явлений в движущихся

¹ Нужно иметь в виду, что статья писалась до появления (1932 г.) протонно-нейтронной модели ядра.

телах систему уравнений, в которых имеет смысл только относительная скорость тел. Это проявлялось в том, что его уравнения, как и ньютоновские уравнения движения, оставались инвариантными при переходе к движущейся системе координат. В теории Герца не было необходимости говорить о каком-то особом носителе электромагнитных волн. Если все же вводить такой носитель, т. е. эфир, то нужно было предположить, что он не обладает самостоятельным движением относительно тел, а полностью увлекается ими. Какой бы удовлетворительной не представлялась теория благодаря своей замкнутости, Герц с самого начала не скрывал, что она имеет внушающие сомнения недостатки. Распространяющаяся в движущемся воздухе световая волна должна наподобие звука полностью увлекаться воздухом, каким бы разреженным воздух ни был. Этому решительно противоречит один опыт Физо, из которого следует, что в движущемся воздухе свет распространяется абсолютно так же, как и в неподвижном. Возникшую здесь трудность преодолел Г. А. Лоренц. Он ввел неподвижный непрерывно протяженный эфир, являющийся носителем и посредником всех электродинамических действий; в нем атомы и электроны движутся как дискретные частицы. Благодаря этому удастся, сохраняя все преимущество теории Герца, учесть и опыт Физо, но, с другой стороны, правда, нарушается принцип относительности, поскольку теперь существует определенная преимущественная система отсчета, именно система, покоящаяся относительно эфира.

Однако принцип относительности отомстил за себя тем, что в теории Лоренца возникла новая трудность, которой не было у Герца: все попытки измерить абсолютную скорость Земли, т. е. скорость относительно эфира, потерпели неудачу. Даже в самом точном опыте подобного рода, опыте Майкельсона и Морли, не удалось обнаружить ни малейшего влияния движения Земли, хотя согласно теории Лоренца оно должно было быть вполне заметным. При таких обстоятельствах в конце прошлого века казалось, что теоретическая физика находится перед альтернативой либо отказаться от весьма плодотворной в остальном теории Лоренца, либо отказаться от принципа относительности. Сложность ситуации выявилась особенно ясно на собрании общества немецких естествоиспытателей и врачей в Дюссельдорфе осенью 1898 г., где В. Вин сделал по этому вопросу обстоятельный доклад, а Лоренц выступил с содокладом. Еще семь лет продолжалось такое положение, пока в 1905 г. Эйнштейн дал радикальное решение в своей теории относительности. Содержание теории Лоренца удалось полностью сохранить, но дорогой ценой: введением очень странной на первый взгляд гипотезы, что пространственные и временные величины не независимы друг от друга, а связаны скоростью света в вакууме. Логическая непротиворечивость этой гипотезы вытекала хотя бы из того, что ее математическая формулировка не указывала на какие-либо противоречия. Но в тем большей мере противоречила она традиционным представлениям. Вскоре, однако, Г. Минковскому удалось достичь определенной наглядности. Он доказал, что если считать время минимым и в качестве единицы времени брать

продолжительность прохождения светом единицы длины, то все уравнения электродинамики становятся симметричными относительно пространства и времени, причем временная координата и три пространственные координаты входят в них на одинаковых правах. Тогда трехмерное «пространство» обобщается до четырехмерного «мира», а уравнения электродинамики инвариантны как относительно изменения скорости системы отсчета, так и относительно вращения этой системы в пространстве.

Но если принцип относительности в своем новом понимании имеет какой-то физический смысл, то он должен быть справедливым и в механике; это заключение требует изменения ньютоновских законов движения, поскольку последние не инвариантны относительно изменения четырехмерной системы отсчета. Так возникла релятивистская механика — обобщение и усовершенствование ньютоновской механики. Экспериментальное подтверждение новой механики для быстро движущихся электронов, в частности зависимости массы от скорости, стало опорной точкой всей новой теории. Кроме объединения пространства и времени, теория относительности принесла с собой еще одно не менее важное объединение: импульса и энергии, которые во всех уравнениях обладают той же симметрией, что и четыре координаты пространственно-временного континуума, причем вектор импульса соответствует вектору места, а скаляр энергии — скаляру времени. Другое важное следствие теории относительности состоит в том, что энергия неподвижного тела имеет строго определенное положительное значение, выражаемое произведением его массы на квадрат скорости света. Таким образом, масса представляется весьма общо сведенной к энергии.

Но Эйнштейн не остановился на этих достижениях своей теории. Познавание полного равноправия всех систем отсчета, которые могут быть получены друг из друга линейными ортогональными преобразованиями, привело его к вопросу о том, можно ли, и в какой мере, распространить утверждение о равноправности на совершенно произвольные системы отсчета. При преобразовании простейших уравнений механики от одной системы координат к другой в общем случае возникают дополнительные члены, например центробежная сила в случае вращающихся систем, и эти добавочные члены можно интерпретировать как результат действия тяготения, если отождествить инертную и тяжелую массы. Гипотеза, что ни одна геометрическая система отсчета не имеет в физическом отношении никакого преимущества перед другими и что свойство инвариантности принадлежит исключительно риманову фундаментальному тензору, который в свою очередь зависит от распределения материи в пространстве, привела к разработке общей теории относительности. Она содержит в себе прежнюю теорию как специальный случай и относится к ней как геометрия Римана к геометрии Евклида. Ее практическое значение ограничивается, естественно, сильными гравитационными полями, например полем Солнца, которое влияет на цвет и направление света, и движениями с вековыми периодами, например движением перигелия Меркурия.

Общая теория относительности означает первый заметный шаг к идеальной цели геометризации всей физики. Второй шаг, направленный на объединение механики и электродинамики, Эйнштейн предпринял недавно формулировкой своей единой теории поля. Эта теория построена на геометрии, отличающейся от римановой; каковы будут ее конечные результаты, пока говорить рано.

III. Квантовая теория

Наряду с теорией относительности и независимо от нее в последние 30 лет новую чеканку теоретической физики дала квантовая теория. Своим возникновением и обоснованием квантовая теория, как и теория относительности, обязана неспособности классической теории объяснить результаты экспериментов, но на этот раз не оптических, а термодинамических. Речь идет об измерении распределения энергии в спектре испускания черных тел, которое, согласно закону Кирхгофа, не зависит от природы излучающего вещества, а потому имеет универсальное значение. И в этой области уже классическая теория добилась существенных результатов. Сначала исходя из максвелловской формулы светового давления и основных законов термодинамики Л. Больцман вывел зависимость интегрального излучения от температуры. Затем В. Вин, опиравшийся на те же основные положения, показал в полном соответствии с точнейшими измерениями, как меняется кривая распределения энергии в спектре, в частности, как смещается положение ее максимума. Но относительно формы этой кривой между теорией и результатами измерений Луммера и Прингсхейма, Рубенса и Курльбаума возникло серьезное расхождение.

В стремлении достигнуть понимания экспериментальных фактов на основе обоих начал термодинамики я пришел к радикальной гипотезе, что множество состояний, в которых может находиться колеблющаяся излучающая система, является дискретным, счетным, а различие между двумя такими состояниями характеризуется одной универсальной постоянной, элементарным квантом действия. Этим был осуществлен фундаментальный разрыв с прежними физическими воззрениями, ибо раньше в любой теории изменение состояния физической системы считалось непрерывным. Однако плодотворность нового допущения сразу же проявилась в том, что оно не только привело к установлению хорошо согласующегося с измерениями закона распределения энергии в спектре, но и дало метод определения абсолютного веса молекул и атомов. До этого в той мере, в какой вообще признавалась реальность атомов, опирались лишь на более или менее грубые оценки. Дальнейшие заключения, как вскоре показал Эйнштейн, можно было вывести для энергии и удельной теплоемкости материальных тел. Казавшееся тогда очень смелым следствие, что при уменьшении температуры удельная теплоемкость неограниченно убывает, при более подробной экспериментальной проверке оказалось вполне приемлемым. Вопросу о зависимости удельной теплоемкости от темпера-

туры с точки зрения квантовой теории были посвящены тщательные исследования М. Борна и Т. Кармана, а позже П. Дебая. Последнему удалось установить закон, позволявший вычислить ход изменения удельной теплоемкости с температурой по упругим постоянным соответствующего вещества.

Наиболее поразительным доказательством универсальности кванта действия нужно считать то обстоятельство, что из него однозначно получается не только общее содержание установленной В. Нернстом в 1906 г. независимо от квантовой теории тепловой теоремы, но, как показали Сакур и Тетроде, и абсолютное значение введенной Нернстом химической постоянной. Вера в надежность теории стала сегодня столь сильной, что отклонение измеренного значения химической постоянной от теоретически вычисленного ставится уже в вину не теории как таковой, а тем предположениям, на которых она основана, именно допущению об атомистической структуре вещества.

Но все законы термодинамики имеют феноменологический, статистический характер, так что об электронных процессах в атомах они дают лишь суммарное представление. Если квант действия действительно обладает тем значением, которое ему приписывают в термодинамике, то он должен проявляться в каждом единичном атомном явлении, при каждом испускании и поглощении, и даже в свободно распространяющемся световом излучении. И тут опять Эйнштейн был тем, кто выступил с гипотезой, что световые кванты существуют самостоятельно и оказывают самостоятельные воздействия. Это привело к постановке многочисленных новых вопросов и выполнению новых опытов в физике и химии. Они касались, с одной стороны, испускания световых квантов, и, с другой — их действия на электроны, атомы и молекулы. Первое прямое измерение кванта действия предоставили опыты Дж. Франка и Г. Герца по возбуждению светового излучения ударами электронов. Дать наглядный и плодотворный во многих областях свод законов, которым подчиняются тончайшие атомные явления, удалось Нильсу Бору с помощью установленной им атомной модели. Лежащее в основе квантовой теории деление множества состояний физической системы на счетный ряд дискретных состояний было здесь впервые применено способом, которым можно пользоваться и для других целей, лежащих вне термодинамики. Способ этого деления, т. е. квантование, был систематически разработан в тесной связи с законами классической теории, особенно А. Зоммерфельдом. Привлечение релятивистской механики позволило ему дать объяснение тонкой структуры спектральных линий. Кроме спектральных явлений, боровская модель оказалась важной для понимания химических закономерностей, включая те, которые обуславливают построение периодической системы химических элементов. Бор не только постоянно указывал, что предложенная им модель атома все-таки не является окончательным решением квантовой проблемы, но и ввел исключительно плодотворный принцип соответствия, указавший направление дальнейшего развития квантовой теории

и одновременно установивший связь новых представлений с классической теорией.

Действительно, со временем возникли определенные расхождения, связанные с тем, что в отношении отдельных свойств дискретные состояния боровского атома, так называемые стационарные орбиты электронов, не желали следовать законам классической механики. Выход из этой трудности нашел В. Гейзенберг. Он отказался от детального описания движений электронов в классическом смысле, введя в теоретическое рассмотрение лишь непосредственно наблюдаемые величины. Этим путем он пришел к установлению определенных алгебраических соотношений, благодаря которым проблема квантования была решена в наиболее полном и общем виде. В совместной работе с М. Борном и П. Иорданом была открыта тесная связь использованного своеобразного метода расчета с матричным исчислением; дальнейшие важные шаги в этом направлении были предприняты В. Паули и П. Дираком.

Странным образом к той же цели привел совершенно другой путь, казавшийся направленным в противоположную первую сторону. Этим была заложена еще более широкая основа для квантовой гипотезы. Если в теории Гейзенберга с самого начала ради удовлетворения требований квантования признаются только дискретные изменения рассматриваемых величин, то независимо от нее развивалась совершенно другая точка зрения, примыкавшая к идеям Л. де Бройля. Эйнштейновские световые кванты обладают двойственной природой. Энергетически они ведут себя как дискретные частицы, а в электромагнитных явлениях, как показывают опыты, они проявляют все свойства непрерывно периодически меняющегося поля, в полном соответствии с законами волновой теории света Максвелла. Поскольку связь между энергией и периодом колебаний определяется квантом действия и только им, то напрашивается вывод, что эту связь следует считать фундаментальной, а каждому виду энергии, в том числе энергии движущихся электронов и даже движущихся атомов, следует сопоставить определенную периодическую волну, так называемую волну материи. Экспериментальное подтверждение такой точки зрения дали К. Дэвиссон для электронов и О. Штерн со своими сотрудниками для атомов. Точную аналитическую формулировку эта волновая механика приобрела лишь после установления Э. Шредингером дифференциального уравнения в частных производных, которое, с одной стороны, ведет для дискретных собственных значений энергии как раз к правилам квантования Гейзенберга, а с другой — позволяет охватить квантовой теорией явления, обусловленные возмущениями, и другие запутанные проблемы.

Сегодня еще нельзя предсказать, к каким еще последствиям приведет дальнейшая разработка дифференциального уравнения Шредингера. Но уже теперь можно с уверенностью сказать, что волновая механика может рассматриваться как обобщение и расширение классической, корпускулярной механики. Но между обеими механизмами имеется одно

характерное различие. В классической механике при формулировке законов движения физической системы последняя предполагается разложенной на бесконечно малые составные части, и движение каждой такой части рассматривается независимо от движения остальных. Но в волновой механике этого делать нельзя; здесь систему надо рассматривать как целое, а ее движение считать состоящим из скачкообразно отличающихся друг от друга собственных движений системы. С этим тесно связано и то, что в основное уравнение входит не мгновенная (локальная) сила, а интеграл силы, потенциал, а также, что не имеет смысла говорить о состоянии материальной точки, заданным как совокупность положения и скорости. При задании состояния остается известная неопределенность порядка кванта действия. Поэтому при любом методе измерений остается принципиальная неточность указанной величины.

Хорошо известно, что законы природы независимы от свойств измерительного прибора; но столь же верно, что при любом наблюдении явления природы случайные свойства измерительного прибора играют принципиальную роль. На этом основании некоторые ученые склонны отказаться в квантовой физике от каузального описания процессов природы, заменяя его статистическим. Но вместо этого с полным правом можно отдать предпочтение другому пути, именно изменить привычную, перешедшую из классической физики формулировку принципа причинности так, чтобы он сохранил свою строгую справедливость и в квантовой теории. Какая из двух точек зрения окажется более работоспособной, покажет их дальнейшее развитие.

ГЕНРИХ РУДОЛЬФ ГЕРЦ*

Новый год начался случаем смерти, потрясшей своим трагизмом и многих людей, находящихся далеко за пределами физических кругов. Будучи в расцвете своих сил, после трудов, увенчавшихся почти беспримерным успехом, Генрих Герц вырван из неустанных работ и больших планов и пал жертвой коварной болезни. В его лице мы потеряли одного из вождей нашей науки, гордость и надежду нации.

Физическое общество переживает утрату не только ученого, на него наше общество имеет особые права личного характера. Часто, стоя на этом месте, Герц брал слово, часто он включался в ход наших дебатов, внося в них ясность и увлеченность. Вряд ли появилась хотя бы одна работа в течение его берлинского периода, которую он не обсудил бы предварительно здесь, в узком кругу. И даже после того, как он надолго покинул Берлин, он остался верен обществу в качестве иногороднего его члена. Скромность и простота были присущи ему на протяжении всей жизни.

Генрих Рудольф Герц родился 22 февраля 1857 г. в Гамбурге и был старшим сыном у тогдашнего адвоката, нынешнего сенатора и главы управления юстиции. Согласно тогдашнему обычаю, первоначальное свое образование он получил в частной школе. но впоследствии поступил в старшие классы гамбургской школы повышенного профиля. Уже мальчиком он проявил, наряду с поразительной памятью, разносторонние способности, и прежде всего к естественным наукам и технике. Его любимым занятием была работа на верстаке или на токарном станке, где он изготовлял для себя всевозможные инструменты, например совершенный спектроскоп. К тому же он охотно рисовал и писал красками, немного занимался также ботаникой. Очень скоро, как, пожалуй, и всякий юноша, самостоятельно стремящийся к точным наукам, он заинтересовался высшими проблемами астрономии, физики и математики, в которых он, конечно, намного превосходил своих соучеников. Но его выдающиеся способности проявились также и в других областях, например в науке о языке. С большим рвением изучал он классические языки, много лет спустя он еще мог свободно цитировать целые страницы из Гомера или из греческих мастеров трагедии. Да, он, побуждаемый жаждой

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1894, 13, 9—29. Выступление Макса Планка, посвященное памяти Герца, на заседании Физического общества в Берлине 16 февраля 1894 г. Перевод Р. Б. Сегалю.

знаний, принялся за изучение санскрита и арабского языка и достиг, наконец, того, что его частный учитель серьезно советовал отцу, чтобы Генрих посвятил себя изучению наук о языке, полагая, что в этой области он совершит нечто выдающееся. Все же все сказанное до сих пор характеризовало бы личность Герца лишь наполовину, если к этому не добавить несколько слов о другом его качестве, о совершенно особенном, внутренне присущем ему чувстве долга. Это чувство долга было присуще нашему Герцу еще с детства, и в его сочетании с высокими способностями, сдобренными даром удачного юмора, следует видеть необходимое условие, определившее всю его дальнейшую жизнь.

Покинув гимназию с аттестатом зрелости в 1875 г., он отправился, прежде всего, имея намерение посвятить себя инженерной деятельности, во Франкфурт-на-Майне, где он работал волонтером при городском строительном ведомстве на постройке нового моста через Майн. Затем он учился один семестр в Политехникуме в Дрездене, после чего отслужил в Берлине полагающийся ему один год в железнодорожном полку. Осенью 1887 г. он смог продолжить свое учение уже в Мюнхене. Это здесь он решился, перейдя в университет, заняться чистой наукой; не то чтобы до сих пор у него не было достаточной склонности к этому, никогда он не делал тайны из этого своего желания, но просто потому, что ранее, еще не обладая достаточным кругозором, он недооценивал свои способности в этом направлении.

Последние, самые плодотворные годы своей студенческой поры, он провел в Берлине. Здесь он ощущал длительное влияние, путем примера и учения, на свое научное мышление в первую очередь со стороны Германа Гельмгольца и во вторую — Густава Кирхгофа, за что он на протяжении всей своей жизни отвечал этим людям чрезвычайно теплой привязанностью. Его первая крупная работа, выполненная им в этом, тогда только что построенном институте, была на тему, предложенную на премию философским факультетом за 1879 г., и по завершению она была этой премией удостоена. Работа относится к экспериментальному исследованию возможной живой силы [кинетической энергии] электрических масс, движущихся в гальваническом токе. Если придерживаться взглядов Вильгельма Вебера, что в электрическом токе содержатся два тонких, но все же инертных *флюида*, положительный и отрицательный, текущие с одинаковой скоростью и одинаковой плотностью во взаимно противоположных направлениях, то живая сила этого движения для каждого тока получает выражение, которое добавляется в качестве дополнительного члена к электрокинетической энергии, определяемой посредством собственного потенциала, и потому приводит к такому эффекту, как если бы вычисленный из этого потенциала коэффициент самоиндукции увеличился на постоянную величину.

Путем измерения экстратоков, появляющихся в двух вплотную друг к другу расположенных проводках, когда первичный ток протекает через них один раз в одинаковом направлении, а другой раз — в противо-

положных направлениях, Герцу удалось доказать, что находящаяся под вопросом живая сила двигающегося электричества, если только она вообще отлична от нуля, должна быть во всяком случае меньше, чем определенная заданная очень малая величина. Конечно, пока он должен был это утверждение снабдить оговоркой, что плотность электрических флюидов и удельная электропроводность используемых металлических проводников не прямо пропорциональны друг другу. Ибо его опытная установка (мостик Уитстона) была такова, что если бы имел место именно этот частный случай, то возможная инертность движущегося электричества просто не могла бы никак проявиться в его измерениях. Поэтому он продолжал заниматься исследованием этого вопроса и вскоре, воспользовавшись более подходящим методом, смог не только снять названное ограничение, но и еще значительно понизить верхний предел допустимой величины живой силы. Он взял вращающуюся вокруг вертикальной оси, т. е. расположенную в горизонтальной плоскости, металлическую пластинку и подвел к ней в двух фиксированных точках постоянный ток: в одной — ток входил, из другой — выходил. Если бы текущее с током электричество обладало хотя бы самой малой инерцией, то последняя привела бы к боковому смещению линий тока. Но последнее обнаружить не удалось. О малости найденного теперь предела измеряемой величины можно составить себе представление, если сравнить условия этого опыта с тем, что имеет место в электролите. В последнем электрический ток связан с переносом материи, скорость ионов, конечно, очень мала и их живая сила, пропорциональная двигающимся массам и квадрату их скорости, также мала; и все же эта легко вычисляемая живая сила еще очень велика по сравнению с живой силой электричества, так что инерцией электричества по сравнению с инерцией ионов во всяком случае можно пренебречь.

В марте 1880 г. Герц получил ученую степень за теоретическую диссертацию об индукции, возникающей во вращающейся между магнитами проводящей сфере или сферической полости. Выведенные для этой задачи на основе теории Неймана дифференциальные уравнения он решил посредством разложения индуцированного потенциала [в ряд] по сферическим функциям. При малых скоростях вращения самоиндукцией можно вовсе пренебречь, но при больших скоростях вращения самоиндукция становится столь велика, что все текущие во внутренних слоях токи исчезают, стягиваясь к поверхности проводника. В известной степени ответвлением от этой работы явилось вскоре опубликованное им, к тому времени уже ассистентом Физического института, столь же важное теоретическое исследование распределения электричества на поверхности движущегося проводника, а именно вращающейся сферы. Здесь вращение рассматривается уже не в магнитном, а в электростатическом поле. Возникающие явления по существу обусловлены отношением измеренного в электростатических единицах удельного сопротивления проводника к периоду вращения (как известно, такое отношение является безразмерной численной величиной). Оба крайних случая осуществляются в природе. У металлов

удельное сопротивление бесконечно мало, у хороших изоляторов бесконечно велико по отношению к периоду вращения. В обоих этих крайних случаях не может происходить никакого затухания вращения: в первом потому, что потенциал внутри металла всегда постоянен и поэтому токи не имеют никакого заметного напряжения; во втором потому, что вообще нет никакого тока. Но в общем случае затухание должно иметь место, так как вследствие того, что электричество в проводнике все время стремится разместиться по-новому, в нем возникают токи, ведущие к выделению Джоулева тепла. Горизонтально расположенную иглу, несущую на концах горизонтальные латунные пластинки, Герц приводил в колебательное движение, так что она совершала горизонтальные крутильные колебания непосредственно над плохо проводящей горизонтальной стеклянной пластинкой. При этом он получил очень заметное увеличение затухания в моменты, когда он пластинки заряжал статическим электричеством.

Менее значительный результат дала работа об испарении ртути в пустое пространство, выполненная Герцем вскоре вслед за предыдущей. После испарения в вакууме ртуть конденсировалась на подложке с постоянной низкой температурой, около 0°C . Дело заключалось в том, чтобы определить скорость возгонки как определенную функцию температуры поверхности жидкости и давления ее паров. Но полностью осуществить замысел не удалось из-за сложных взаимосвязей процесса и обусловленной этим трудностью измерений как температуры, так и давления. Упомянем только следующее: вначале Герц предполагал, что давление паров ртути во всем пространстве равно давлению ее насыщенных паров в самом холодном месте пространства, т. е. при температуре 0°C (это было бы несомненно, если бы давление повсюду было одинаково). Но ближайшие наблюдения показали, что это предположение не выполняется даже приблизительно. Также и температура вблизи поверхности испарения имеет значительные местные изменения, в соответствии с имеющим там место поглощением тепла. В конце концов он удовлетворился тем, что установил определенные граничные значения, в пределах которых и происходили действительные явления. Все же в связи с этой работой он произвел важные вычисления упругости насыщенных паров ртути при низких температурах, основанные на общих законах термодинамики и имеющие значение для [работы] воздушного ртутного насоса.

В это же время он обратился также к проблемам теории упругости, прежде всего в работе о соприкосновении твердых упругих тел. Он показал, что теория полностью определяет все условия равновесия для двух прижатых друг к другу упругих тел, как деформации, так и напряжения, и что, в частности, поверхность соприкосновения, малая поверхность второго порядка, названная им поверхностью давления, будет ограничена эллипсом, размеры которого растут пропорционально кубическому корню из силы, с которой оба тела прижимаются друг к другу. К этому же непосредственно примыкают другие работы, из которых можно назвать еще одну, содержащую определение твердости тела. А именно, в качестве меры

твердости предлагается брать такое нормальное давление, которое имеет место в средней точке круглой поверхности давления тела, когда достигнут предел упругости. Конечно, это определение страдает той же неопределенностью, которая присуща определению предела упругости вообще.

Но вскоре его снова потянуло к экспериментальной работе в его любимой области, в которой он с полным правом предполагал обильнейшие возможности для исследований, на этот раз — в области процессов разряда. Он обнаружил странное явление, наблюдаемое при проскакивании искры сквозь умеренно разреженный сухой воздух и оказавшееся, при более детальном изучении, механическим отбрасыванием светящегося газового облачка. Более подробно он исследовал процессы, протекающие при тлеющем разряде при постоянном напряжении источника. Первый вопрос заключался в следующем: является ли тлеющий разряд всегда прерывистым, как это при постоянном напряжении источника было с несомненностью установлено для многих случаев, или же иногда он бывает также совершенно непрерывным? Применяя все более тонкие методы исследования, он, наконец, смог доказать, что существуют тлеющие разряды, которые, если они прерывисты, состоят по меньшей мере из двух миллиардов разрядовых ударов в секунду. так что есть все основания со значительной вероятностью предполагать, что их можно рассматривать как совершенно сплошные. Второй вопрос относится к катодным лучам: являются ли катодные лучи линиями тока, имеет ли вообще ток что-либо общее с катодными лучами, и если нет, то как идут линии тока, т. е. линии, по которым проходит разряд? Хотя благодаря известному действию магнита на катодные лучи можно было бы связать их некоторым образом с током, однако после всех разнообразных опытов на первую часть вопроса надо было ответить отрицательно. И после того как в дальнейшем было установлено, что хотя магнит действует на катодные лучи, но, наоборот, катодные лучи на магнит не действуют, — после этого Герц смог в частных случаях установить положение линий тока путем исследования поля разряда с помощью маленькой магнитной иглы. Последние заметно отличались от катодных лучей, даже в некоторых местах располагались перпендикулярно им. Следовательно, линии тока и катодные лучи всегда совершенно не связаны друг с другом, и в действии магнита на катодные лучи надо видеть аналогию не с эффектом Холла, но примерно с магнитным вращением плоскости поляризации света.

Из берлинского периода упомянем, наконец, еще некоторые менее значительные экспериментальные работы, которыми он занимался попутно. Сюда относятся: конструирование гигрометра, принцип действия которого основан на увеличении веса хлористого кальция при абсорбции водяных паров; затем изготовление электродинамометра, измеряющего силу переменного тока благодаря тепловому расширению обтекаемой током серебряной проволоки и использованию торсионного приспособления, этим прибором Герц пользовался в своих опытах с газовым разрядом; наконец, исследование поведения бензина как изолятора, обладающего

электрическим остаточным последствием. Учитывая последние представления о том, что остаточное последствие вещества всегда обусловлено недостаточной однородностью внутри него, надо было отыскать такое тело, которое было бы несомненно однородным и все же, несмотря на это, обладало бы остаточным электрическим последствием. Но имеющийся в продаже чистый бензин, который Герц считал подходящим для этой цели, не удовлетворял этому требованию. Как известно, опыты, выполненные позднее в Штрассбурге Лео Аронсом, сделали в высшей степени вероятным, что электрическое последствие внутри вещества на самом деле во всех случаях вызвано его неоднородностью, а именно локальными изменениями отношения электропроводности к диэлектрической постоянной.

Каждая из вышеперечисленных работ, завершенных в течение промежутка времени от трех до четырех лет, также и в том случае, когда достигнутые результаты не соответствуют затраченным на них остроумию и усердию, выявляет в полном объеме наряду с необычайной работоспособностью автора богатство его идей и основательную квалификацию и прежде всего его глубокую самокритичность, так что еще и сегодня их изучение будет поучительным для каждого молодого физика. При этом примечательно, что многие из полученных им здесь утверждений облекаются в отрицательную форму: «...не существует никакой живой силы движущегося электричества, тлеющий разряд не всегда прерывистый, катодные лучи не обозначают движения тока» и т. д. Отсюда следует, что для него важно было прежде всего не то, чтобы путем открытия новых поразительных фактов достичь видимого успеха — во многих случаях результаты можно было даже в некоторой мере предвидеть на основании уже имеющихся сведений, но скорее то, чтобы посредством всесторонне безупречных и перспективных методов достичь для самого себя необходимой ясности и тем самым получить разумное представление о сущности рассматриваемых процессов. С этим связано то, что он никогда не удовлетворялся выдвижением простых утверждений, но посредством определения граничных значений всегда устанавливал, в какой мере эти утверждения подтверждаются в его опытах, производимых со всей необходимой тщательностью и варьируемых в самых различных направлениях, и именно это характеризует ученого-экспериментатора. Ведь гораздо удобнее и даже лучше звучит, если устанавливать закон без указания его границ просто как всеобщий закон природы, молчаливо предоставляя право распоряжаться его границами будущему. Так Герц никогда не поступал, он никогда не боялся производить такие вычисления границ, которые при некоторых обстоятельствах трудно осуществимы как в физическом, так и в математическом отношениях вследствие большого количества входящих в рассмотрение различных величин и требуют для своего выполнения всей прозорливости всесторонне квалифицированного физика.

В 1883 г. Герц получил доцентуру в университете Килия и одновременно учебную нагрузку по теоретической физике. Поэтому, а также и вследствие меньших возможностей для экспериментирования, его уст-

ремления на протяжении некоторого времени склонялись больше к теоретической деятельности. Возможно, причиной тому были вечно изменчивые, беспрестанно ставящие перед физиком все новые задачи впечатления от прекрасной кильской гавани, где он часто в веселой компании своих ровесников-коллег наслаждался прогулками на пароходе или на парусной лодке, а возможно ему, с его внутренней тягой к единству восприятия природы, захотелось применить полученные в лаборатории знания к большой природе, во всяком случае в это время он начал усердно заниматься метеорологией. Уже раньше он как-то при случае исследовал приливное действие созвездий, теперь он разработал графический метод для определения адиабатического расширения влажного воздуха. Очевидно, здесь получаются два рода кривых, нарисовав которые можно легко составить себе представление о происходящих изменениях, ибо до тех пор, пока воздух не насыщен водяным паром, адиабатическое расширение протекает почти так же, как у чистого газа, по кривой первого рода, вплоть до того момента, когда наступает насыщение. Начиная с этого момента, при дальнейшем расширении воздух все время остается насыщенным, при этом соответствующее количество пара конденсируется, тепло конденсации выделяется, и тем самым происходит изменение состояния, представляемое кривой второго рода.

Будучи в Киле, Герц также опубликовал выполненную главным образом еще в Берлине работу о равновесии плавающей упругой пластины, например льдины на воде, несущей груз, приложенный к ее середине, — задача, представляющая интерес во многих отношениях. Полное решение этой задачи на основе общих уравнений теории упругости показывает, между прочим, следующее: если пластина бесконечно протяженная, то под действием веса груза посередине ее происходит упругое прогибание, а вокруг — подъем, однако не постепенный подъем вплоть до нормального уровня, но, что замечательно, образующий периодические возвышенности и впадины, высота которых, конечно, по мере удаления от середины быстро убывает. Еще более замечательно, что возникающая благодаря впадинам подъемная сила воды всегда в точности равна весу груза, независимо от толщины и удельного веса пластины. Следовательно, большая [плоская] льдина, если она даже очень тонка, выдерживает любой находящийся на ее середине груз до тех пор, пока не превзойдет предел упругости, т. е. предел грузоподъемности обусловлен не легкостью льда, а его прочностью. Но если рассмотреть ограниченную пластину, то выводы оказываются прямо-таки парадоксальными. Ограниченная пластина, удельный вес которой больше, чем у воды, конечно, утонет, если ее положить горизонтально на поверхность воды. Но если ее в достаточной мере нагрузить посередине и она не прорвется, то вследствие прогибания она будет плавать и тем более надежно, чем больше вес груза. Если груз постепенно снова снимать, то плавучесть пластины будет становиться все меньше, и при некотором предельном грузе пластина утонет вместе с грузом.

Таким же образом Герц разрабатывал каждый поднятый им вопрос

вплоть до его полного выяснения. Причем математические трудности никогда его не отпугивали, он даже считал принципиально недопустимым говорить о них. Физическую проблему прежде всего, путем отбрасывания всех второстепенных деталей, только затрудняющих ее математическую разработку, надо представить в наиболее чистом и простейшем виде. «Математически идет все, — говорил он, — если только это правильно представить». Чтобы так уметь делать, надо быть, конечно, не только математиком, но и физиком. Если затем математический анализ приводил его к результату, который был для него неожиданным, либо находился в противоречии с существующими представлениями, то он, не колеблясь ни мгновения, признавал логические выводы единственно справедливыми и, в соответствии с ними, видоизменял существовавшие ранее представления. Иное дело, если результат вычисления оказывался в противоречии с фактом. Убежденность Герца в соответствии законов природы законам человеческой логики настолько стала для него жизненной потребностью, что подобный случай не мог не приводить его в состояние величайшего смущения. Тогда бывало, что он часами совсем выключался из внешнего мира, полностью погружался в свои мысли, ходил туда и обратно, насвистывая некоторую мелодию, пока, наконец, ошибка не находилась и мир снова не наступал в его душе.

В то же самое время Герц снова принялся за изучение электродинамики, чтобы уже больше с этой областью не расставаться. Прежде всего появился трактат о соотношениях между основными уравнениями электродинамики Максвелла и основными уравнениями электродинамики его противников (т. е. Вебера и Неймана). Это теоретический труд первого ранга, который можно поставить наравне с его более поздними работами в этой области. До тех пор противоречие между обеими названными теориями искали всегда только в различии их высказываний относительно поведения незамкнутых токов. Герц показал, что, даже оставаясь в пределах области однородных замкнутых токов, можно указать пункт, на основании которого возможно прийти к решению спора. Таким пунктом является утверждение о единстве электрических сил, так же как и магнитных сил. Если существует только одна-единственная электрическая сила, т. е. сила, с которой натертая эбонитовая палочка притягивает или отталкивает электрически заряженный бузиновый шарик, есть та же самая сила, с которой движущийся или как-либо изменяющийся магнит индуцирует электрический ток в проводнике, то тот же самый магнит смог бы привести в движение также и заряженный бузиновый шарик; но тогда также, согласно механическому принципу действия и противодействия, и электрически заряженное тело должно оказывать ponderomotorное действие на изменяющийся магнит, и тогда же, наконец, изменяющийся магнит, независимо от обычного магнитного взаимодействия, должен ponderomotorно действовать на другой изменяющийся магнит с электрической силой, зависящей от относительного движения магнитов или, соответственно, от изменений их магнетизма.

Однако электродинамика, построенная на дальном действии, знает только такое взаимодействие между магнитами, которое зависит от самого магнетизма, но не от их изменений во времени, и отсюда, следовательно, получается, что эта теория, рассматриваемая уже с этой единственной точки зрения, является неполной. Добавление соответствующего члена вносит определенную поправку, которая, правда, все же очень мала, так как содержит в знаменателе квадрат скорости света. Но на этом нельзя остановиться. Из поправки на пондеромоторные действия, согласно принципу сохранения энергии, с необходимостью получается поправка на индукционные действия. Но так как индуцированные силы должны быть тождественны пондеромоторным, то отсюда снова следует новая поправка для пондеромоторных действий, и так далее до бесконечности. Если всякий раз действительно находить соответствующие поправки, то, очевидно, как для пондеромоторных, так и для индукционных действий электрического и магнитного рода получатся бесконечные ряды, идущие по убывающим четным степеням скорости света и поэтому вообще сходящиеся. Замечательно то, что эти ряды в точности удовлетворяют предложенным Максвеллом для электромагнитных возмущений дифференциальным уравнениям, согласно которым эти возмущения распространяются со скоростью света. Этот своеобразный вывод теории Максвелла, исходя из предположения о мгновенном дальнем действии, конечно, не следует считать доказательством этой теории, потому что никакой точный результат не нуждается в выводе из неточного предположения. Но это рассмотрение имело своей целью только показать, что предположение о мгновенном дальнем действии, если даже оно для медленных изменений является хорошим приближением, строго говоря, не совместимо с убедительным благодаря своей простоте утверждением о единстве электрических, так же как и магнитных сил, тогда как в теории Максвелла такого противоречия не возникает. Пожалуй, едва ли может подлежать сомнению, что эти соображения уже тогда явились значительным вкладом, сделанным Герцем в пользу теории Максвелла, пусть даже ему могло быть и нелегко, как, пожалуй, и каждому немецкому физiku, удовлетворить требованиям разума путем отказа от обычных представлений. Чтобы быть более уверенным, он, как известно, свои более поздние опыты истолковывал еще с точки зрения развитой Гельмгольцем теории, включающей в себя все другие теории в качестве частных случаев. Появившаяся вскоре вслед за этим статья внесла некоторый вклад в обсуждавшийся тогда вопрос о размерностях электрических и магнитных величин.

Несмотря на успехи, достигнутые в течение этого теоретического периода в Киле, чувствуется, что чем дольше, тем сильнее тосковал Герц по своему любимому занятию — по эксперименту. Он даже соорудил своего рода лабораторию с простейшим оборудованием в ранее неиспользуемом подсобном помещении своей квартиры и хотел там заниматься, имея разрешение и поддержку директора Кильского физического института, Густава Карстена, постановкой термоэлектрических опытов. В это время Герц

получил почетное приглашение самому стать во главе Политехнического института в Карлсруэ, куда он и переехал тотчас же, весной 1885 г.

В Карлсруэ Герц познакомился с Элизабет, любезной дочерью своего коллеги, геодезиста Долля, и вскоре после этого увез ее, теперь скорбящую по нем вместе с двумя несовершеннолетними дочерьми, к себе домой как супругу.

В его жизни настала большая эпоха, ознаменованная работой об электрических колебаниях, представленной в виде ряда статей. Он вынудил природу к откровениям, которые до него не открывались ни одному человеку. Мог бы показаться естественным вопрос, в какой мере успех этой единственной в своем роде работы обусловлен способностями и последовательным осуществлением заранее намеченного плана, а в какой — благоприятным стечением внешних непредусматриваемых обстоятельств. Но не говоря уже о том, что попытка столь глубокого проникновения в тайну этого замечательного сплава заслуги и счастья легко может пойти во вред самому любопытствующему, здесь этот вопрос является бесполезным уже и потому, что ответ на него, поскольку вообще здесь можно сказать что-либо достоверное, получен уже самим Герцем в замечаниях к его книге о распространении электрической силы. Из них видно, что, как, пожалуй, всегда при длительном проведении работы, так и здесь, внешние обстоятельства временами благоприятствовали ее продвижению, но столь же часто и препятствовали ему. Последнее проявилось, например, в виде помех, создаваемых при наблюдении электрических колебаний телами, расположенными в окружающем место наблюдения пространстве. Вначале эти помехи сильно препятствовали правильному истолкованию наблюдений; весьма вероятно, что они стали причиной единственного значительного заблуждения, допущенного Герцем в этой новой для него области: он предположил, что электрические волны распространяются вдоль проводов медленнее, чем в свободном пространстве. Позднее эти же самые помехи сыграли, конечно, свою положительную роль, так как они натолкнули Герца на мысль о создании стоячих волн посредством отражения волн от стены — идея, которая при гораздо большем и свободном пространстве наблюдения, возможно, пришла бы к нему не так скоро. Значит, внешние обстоятельства, взятые сами по себе, в своих проявлениях нерегулярно то затрудняют, то облегчают работу, так что их сумма не является ни отрицательной, ни положительной, а равна нулю. Тем более велика роль интеллекта, который заставляет себе служить члены этой суммы каждый в отдельности, в некотором смысле сообщает каждому из них должный знак и тем самым, конечно, достигает значительного положительного результата.

Для открытия и освоения новой области явлений необходимо было выполнить главным образом два требования. Во-первых, надо было воспроизводить колебания, следующие друг за другом столь быстро, что их длина волны в воздухе становится удобной для измерений, ибо наблюдавшиеся Федерсеном колебания, известные до тех пор как самые быстрые,

имели все же длину волны в воздухе, по порядку величины равную одному километру. И, во-вторых, требовалось изобрести прибор, который может служить для изучения этих процессов. Обе задачи Герц разрешил в своем труде об очень быстрых электрических колебаниях. Первую — благодаря открытию, что при некоторых обстоятельствах пробивающий пространство между двумя шарами искровой разряд может возбуждать очень быстрые собственные колебания в системе проводников, состоящей из шаров и подводящих к ним проводов (здесь его на 17 лет опередил Вильгельм Бецольд, однако тогда Герц этого не знал). Вторую — благодаря открытию, что принцип резонанса применим также и для этих электрических колебаний. Тем самым его настроенный на резонанс вторичный проводник стал для него тем прибором, с помощью которого он анализировал поле вокруг первичной колебательной системы, и с установлением свойств этого поля по существу открывался путь ко всему последующему. Вначале он пытался создать для себя ясную картину, объясняющую всю совокупность этих свойств, предположив существование особой электродинамической и особой электрической сил, распространяющихся с различными скоростями, но позднее он понял, что такое разделение не является необходимым, и, вообще, оно даже невозможно, и что можно получить полное объяснение всех наблюдаемых явлений по Максвеллу, если говорить не об электрической и электродинамической силах, но просто только об одной электрической силе. На некоторое время его увело в сторону одно странное побочное явление, заключающееся в том, что первичная искра оказывает влияние на возникновение вторичной. Стало необходимо, прежде чем двигаться дальше, разобраться в сущности этого явления. Эта работа, описанная в истинно фарадеевском духе и рассматриваемая сама по себе, может считаться образцом экспериментального исследования нового открытия. После того как Герц обнаружил, что на место возникновения вторичной искры действуют исключительно ультрафиолетовые лучи, исходящие от первичной, он прекратил дальнейшее изучение этого явления и снова двинулся вперед по главному направлению.

У всех нас свежо в памяти, как от работы к работе, быстро следуя один за другим, накапливались факты, росли знания. Мы узнали, что электрические процессы, протекающие в изоляторе, также электродинамически активны; что электродинамические волны, распространяющиеся в воздухе, в различных местах различным образом интерферируют с волнами, распространяющимися по проводу; что, следовательно, также и волнам в воздухе, во всяком случае, нельзя приписывать бесконечно большую длину волны, а значит и бесконечную скорость распространения. Мы слышали, что при отражении электрических волн в воздухе от проводящей стенки возникают стоячие волны и что таким образом длину волны можно измерить непосредственно; что, наконец, электрические волны распространяются точно так же, как и оптические, подчиняясь законам отражения, поляризации, преломления; что, говоря кратко, возможно получать световые волны со всеми их физическими свойствами при увели-

чении их длины волны в миллионы раз. И все это было доказано с помощью крохотных искорок, которые приходилось рассматривать в темноте под лупой, чтобы вообще их обнаружить! Какой естествоиспытатель еще сегодня не задумывается о том поразительном чувстве удивления, охватившем его при первых сообщениях об этих достижениях, о бесконечном величии природы, в законах которой нет никакой разницы между Большим и Малым, но затем также и о мощной способности человеческого духа к абстракции, создаваемой только самой острой логикой в сочетании с истинно художественной фантазией.

Немецкие естествоиспытатели выразили Герцу свою благодарность на заседании в Гейдельберге осенью 1889 г., где он в общедоступной форме доложил о взаимосвязи между светом и электричеством. В своем докладе он сравнил теорию Максвелла с мостом, дерзко переброшенным над широкой пропастью между областью оптических и электромагнитных явлений, молекулярных и космических длин волн. Благодаря быстрым электрическим колебаниям, пояснял он тогда, удалось создать посреди этой пропасти новую твердую почву, на которой поднялась надежно укрепленная опора, поддерживающая мост. С того времени эта опора благодаря разносторонней и доброкачественной работе стала выше и шире, крепко и гордо, как никогда ранее, стоит мост сегодня. Он уже больше не служит, как прежде, лишь отдельным смельчакам для случайных экскурсий — спекуляций на научные темы, нет, он уже допускает проезд тяжелых грузовых вагонов точного исследования, которые непрерывно перевозят свои богатства из одной области в другую и тем самым обогащают их обеих.

Но не одни только естествоиспытатели — весь образованный мир по обе стороны от океана проявил интерес к этим опытам. Имя Герца вскоре появилось на устах всех, о нем произносили речи, о нем писали статьи, ученые общества называли его своим членом или награждали его знаками отличия, многие обращали на него свою благосклонность, но Герц оставался таким же, каким он был всегда: простым, добросовестным, верным другом своих друзей, преданным и благодарным учеником своих бывших учителей; не из хитрого расчета, но по убеждению, сочетавшему в себе самый высокий дух и самое чистое сердце. Скромность его была выражением самого его существа, он рассматривал свой труд просто как необходимую деятельность, вытекающую из его внутренней потребности, а ведь из-за чего-то само собою разумеющегося обычно не поднимают много шума. Не удивительно, что при таком образе мыслей всегда остаются чуждыми зависть, недоброжелательство и боязнь преуменьшения собственных заслуг. Если эти годы успеха, возможно, и изменили его внешний облик, то это сказалось лишь в смягчении некоторой замкнутости, ранее свойственной ему, натуре внутренне аристократической, в обращении с людьми и теперь, в пору его зрелости, уступившей место более доброжелательному отношению. Сердечным и поистине трогательным было его почти детское почитание своего учителя Гельмгольца, проявляемое им при всякой возможности, с удовлетворением, которое ясно показывало,

что ему самому доставляет удовольствие выразить лично свое восхищение достоинствами учителя и истинностью его учения. II вы тоже были свидетелями его выразительной речи, когда, еще во время своего последнего пребывания в Берлине, на торжестве в честь Гельмгольца в ноябре 1891 г. он на торжественном банкете в Кайзергофе говорил от имени его учеников. Однако в научных вопросах он не считался ни с какими авторитетами, тут для него существовали только факты и основания, откуда бы они ни появились. К самому ученому и к самому наивному замечанию, если только оно было серьезным, он всегда относился с той же самой объективной благожелательностью. Только по отношению к одному методу исследования, к сожалению, не редкому, пусть даже и удобному и быстро работающему, мог он сделаться резким и нетерпимым — к неясности.

В 1889 г. Герц был приглашен занять кафедру Клаузиуса в Бонне. Новое положение прежде всего возложило на него обязанности самого разного рода. В Боннском физическом институте необходима была решительная реорганизация, следовало расширить помещения, создать новую аппаратуру, по-новому поставить работы практикантов. О том, какими успехами сопровождалась там его практическая деятельность, свидетельствует ряд ценных работ, вышедших в то время из института под его руководством. И все же сам Герц наряду со своей учебной деятельностью всегда находил еще время, чтобы заняться научным исследованием. Он уже ранее благодаря своим специальным опытам привел прямое доказательство того, что его электрические волны, если они направляются проводниками, распространяются не внутри металла, но исключительно в окружающем проводника воздухе. Позднее он смог показать, что эти волны помимо электромоторного проявляют также механическое действие. В дальнейшем он вторично занялся исследованием катодных лучей, для которых, как обнаружилось, тонкие металлические пленки оказались замечательным образом еще прозрачными, когда световые лучи уже полностью поглощались, тогда как, с другой стороны, прозрачные вещества были для катодных лучей совершенно непроницаемыми. Но главным образом он занимался математической разработкой максвелловской теории, в сотрудничестве с одним коллегой, привлеченным им к этой теме. Цель его заключалась в том, чтобы, в противоположность представлению самого Максвелла, уже с самого начала удалить из теории все те понятия, которые не являлись необходимыми для исчерпывающего описания физических процессов, но служили только для облегчения понимания или расчета. Так он сохранил всего навсего две переменные: электрическую силу и магнитную силу, которые полностью определяют электромагнитное состояние элемента пространства в любой момент времени. Изменения этих величин связаны друг с другом известными дифференциальными уравнениями, в которые помимо некоторых постоянных величин входят еще дифференциалы места и времени.

Таким образом, для важнейших явлений в покоящихся телах получается простая система уравнений. Однако для движущихся тел возникает еще

вопрос, полностью ли состояние движения материи в любом месте определяется компонентами скорости весомой материи, или же световому эфиру с самого начала надо приписать еще некоторую особую скорость. Многие факты, по-видимому, указывают на такое самостоятельное движение эфира, однако до сих пор они все же еще слишком мало изучены, чтобы обеспечить надежную точку опоры для подобного утверждения. В соответствии с этим Герц решился совершенно не учитывать самостоятельное движение эфира и принять, что эфир увлекается весомой материей. Тогда его скорость полностью выпадает из теории и нет надобности говорить об эфире вообще. Таким образом, эти уравнения дают, если даже, возможно, не полное, то все же внутренне непротиворечивое представление об электромагнитных и оптических явлениях. Еще многие теоретики найдут для себя стоящую работу в том, чтобы полноту содержащихся в этих уравнениях законов применять дальше к отдельным областям. По-видимому, только для класса электрохимических явлений максвелловская теория не имеет соответствующего превосходства над другими теориями электричества. Поэтому Герц коснулся этой области лишь бегло; как он мне однажды писал, здесь еще не существует удовлетворительных представлений. Здесь также снова подтвердился уже ранее не раз делавшийся вывод, что полностью исчерпывающее представление о каком-либо явлении возможно только тогда, когда оно происходит в таких масштабах, что тела можно еще считать непрерывными, тогда как для процессов, происходящих в мире молекул, всегда остаются еще не решенные вопросы.

Эти исследования и потребность достичь еще больших высот в своем понимании природы привели его неутомимый дух к изучению общих принципов механики. В этом труде, который он, призвав свои последние физические силы, закончил в конце минувшего года, он снова обратится к своим коллегам. Но и на этом он не остановился. Он снова планировал новые эксперименты, на этот раз с токами чрезвычайно высокого напряжения, так что его ближние уже были несколько обеспокоены связанной с ними опасностью.

Но суждено было иное. Летом 1892 г. у него, до тех пор отличавшегося хорошим здоровьем, впервые проявились своеобразные болезненные явления, заключающиеся в отеках носа и болях в ушах, возможно связанные с развившимся кариесом зуба. Хотя вначале заболевание казалось безвредным, однако оно не проходило, со временем недомогания усилились, так что, наконец, потребовалась операция в области за ухом, в результате чего было удалено гнойное накопление. Это позволяло надеяться, что худшее позади, однако яд остался в теле, опять образовались новые гнойники. Последующие операции на верхней челюсти, хотя и приводили каждый раз к временному облегчению, но также не смогли остановить болезнь. Пребывание весной в Ривьере и осенью прошлого года в Рейхенгалле снова укрепляло его телесные и духовные силы. Повсюду его друзья и коллеги относились к нему с сердечным участием и каждый раз с ра-

достью встречали лучшие вести. Но с началом зимы снова начали курсировать тревожные слухи. Неохотно и только шепотом говорили об этом в кругу его друзей; не хотели, не могли верить в возможность самого худшего. И все же те самые силы природы, которые некогда должны были ему открываться, потому что он видел насквозь их вечные законы, теперь по такому же неумолимому закону потребовали его жизнь и вместе с нею без сожаления разрушили все еще дремавшие в его мозгу силы. 7 декабря он вынужден был прервать свои лекции, читаемые им к тому времени с величайшей затратой энергии. Последние недели Герц провел при ясном сознании, преодолевая все возраставшие и в конце уже невыносимые боли, пока, наконец, первый день нового года не освободил его от мучений. Вскрытия не было, причиной смерти врачи признали отравление крови.

Теперь его труд завершен, им самим больше не будет добавлено ни одной строчки. Дальше наука будет развиваться без него; все, что ему, возможно, удалось бы еще открыть, будет открыто — в этом нет никакого сомнения — раньше или позже другими. Но никто из работающих в его области не сможет избежать его влияния. Тысячи зерен, заложенных в его работах, взойдут на хорошей почве и разовьются в новые побеги. Названным или неназванным, имя Герца останется среди первых имен нашего времени, до тех пор пока вообще электрические колебания будут служить людям. И мы, физическое общество, мы будем радоваться блеску этого имени, ведь у нас к нему будет свое, особое отношение, ибо он был наш.

ПАУЛЬ ДРУДЕ *

Уважаемые присутствующие!

Наше сегодняшнее заседание посвящено памяти человека, который, как еще недавно казалось, должен был на протяжении многих лет находиться на первом месте в нашем обществе и в этом доме. После того как он впервые был приглашен в прошлом году в наш город, мы с гордостью и с радостью называли его своим. Сегодня темная и злая судьба навсегда вырвала его из наших рядов.

Всего лишь несколько месяцев тому назад, на последнем заседании общества накануне каникул, он еще руководил нашим собранием. Он был перед нами и среди нас, со своим ясным, открытым взором, его молодая, гибкая фигура — воплощение здоровой жизненной силы и жизнерадостности. Всегда он был готов защищать словом и делом то, что считал правильным, но так же охотно он вникал в любые представления и интересы другого, сколь-либо заслуживающие внимания. Если к тому же принять во внимание его выдержку и выносливость в работе, вдвойне удивительные, учитывая живость его мысли, то станет понятным, почему любая задача, за которую он брался, оказывалась ему по плечу и доводилась им до благополучного завершения. И теперь все это вычеркнуто из настоящего, все осталось в туманном царстве минувшего!

Еще у всех нас, здесь присутствующих, свежо в памяти, как в четверг, 5 июля, во второй половине дня философский факультет собрался в университете для проведения докторских экзаменов и как вместо этого на нас обрушилась весть о потрясающем событии. Для всех, кто его знал близко, наступили часы и дни, полные печали и переживаний. Здесь, в этом зале, состоялась траурная церемония, во время которой перед богато убраным гробом его коллеги и друзья с болью в сердце произносили краткие прощальные речи. Бренные останки, согласно его желанию, получили церковное благословение в Готе. Там ему отдали последний долг друзья, прибывшие во главе с его первым и вернейшим учителем Вальдемаром Фойгтом из городов, где он работал ранее, — Геттингена, Лейпцига, Гисена, а также из близких и дальних университетов. Последний венок возложили участники физического colloquiuma в Гисене-Марбур-

* *M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, 1906, 8, 599—630. Речь Макса Планка 30 ноября 1906 г. на заседании Немецкого физического общества, посвященная памяти П. Друде. Перевод Р. Б. Сеталы.

ге, создателем и душой которого он был. Затем гроб медленно опустили в землю.

Сегодня мы видим покойного не так, как в те тревожные траурные дни. Острая боль прошла, сменившись тихой печалью. И его образ, непосредственно после катастрофы представлявшийся нам лишь неясно, расплывчато, начинает постепенно проясняться в свете прошедшего. Наносное отпадает, и освобожденный от всего превходящего образ его снова возвышается ясным и чистым, образ того, кто жил с нами и трудился среди нас. Чтобы отчетливо увидеть и ощутить то, что было в нем главным, нет ничего лучше, чем рассмотреть его научное завещание. Здесь еще сегодня он представляется нам человеком, который был для нас примером; здесь нам и тем, кто придет после нас, он сможет дать еще много интересного и поучительного. Давайте же поэтому познакомимся с его жизненным путем в науке и порадуемся его научному росту и его достижениям.

Карл Людвиг Пауль Друде — нижнесаксонского происхождения, дитя Брауншвейга; он родился 12 июля 1863 г. в столице своей отчины. Его отец, практикующий врач, послал его в местную гимназию, которую он окончил в 19 лет. Затем он посвятил себя изучению математических и физических наук в университетах Геттингена, Фрейбурга, Берлина. Когда он после четырехлетнего университетского обучения возвратился в Геттинген, то именно В. Фойгт сумел так глубоко заинтересовать его физикой, что Друде отказался от своего первоначального плана получить ученую степень в области математики и с тех пор все свои силы отдал физике. Вскоре, в 1887 г., он достиг своей первой цели — получил докторскую степень и стал в то же время ассистентом руководимого В. Фойгтом математико-физического института геттингенского университета. Это положение он занимал пять лет.

Его диссертация, в тесной связи с исследованиями Фойгта, была посвящена оптике — закону отражения и преломления света на границе абсорбирующего кристалла. И, называйте это случайностью или нет, оптике он оставался верен на протяжении всей своей жизни. Рассматривая в целом научный труд жизни Друде, можно сказать, что в нем верно отражена история *физической оптики* его времени — «физической» в противоположность как «физиологической», так и «геометрической». Именно вопросы из оптики давали ему первые толчки ко всем его главным работам. Это относится как к чисто экспериментальным исследованиям, посвященным электрическим волнам, где взаимосвязь с оптическими проблемами видна непосредственно, так и к его электронной теории металлов. Эта теория, как легко обнаруживается, первоначально возникла из оптики металлов, хотя впоследствии она привела его к работе в области теории тепло- и электропроводности и даже электрохимии и химической теории валентности.

И какие же превращения претерпела физическая оптика как раз в годы научной деятельности Друде! В этом отношении нет ничего более поучительного, чем сравнение его первой научной публикации, вышеупомя-

нутой диссертации по оптике абсорбирующих кристаллов (в которой, впрочем, рассматривается как частный случай также и изотропная абсорбирующая среда, например металл) с его последним большим трудом, опубликованным два года тому назад под названием «Оптические свойства и электронная теория». Там исследуемые вещества всегда рассматриваются как абсолютно сплошные и однородные, здесь они представляют собой пестрый хаос нерегулярно, вперемешку друг с другом разбросанных молекул, атомов, ионов, электронов, между которыми действуют чрезвычайно сложные силы. Там оптические процессы трактуются как механические колебания светового эфира, находящегося в твердом агрегатном состоянии, при этом об электрических и химических процессах вообще нет речи, здесь дело сводится к электромагнитным волнам, падающим на электрически заряженные ионы и возбуждающим колебания различного рода в зависимости от того, в какое соединение эти ионы входят. Там господствует исключительно дедуктивный метод, все закономерности и соотношения выводятся из единственного предположения о том, что все абсорбирующие свет силы в кристалле, так же как и упругие силы давления светового эфира, обладают тремя взаимно перпендикулярными осями симметрии. Кроме того, используются известные дифференциальные уравнения для колебаний упругих твердых тел и условия на границе между двумя средами, выражающие, согласно теории Неймана — Кирхгофа, непрерывность всех трех компонент смещения, так же как и [закон] сохранения живой силы колебаний. Из этих предпосылок получаются простые общие результаты, из которых следуют однозначные ответы на все частные вопросы. Здесь же, в электронной теории, уже в физических предпосылках повсюду мы встречаем более или менее произвольные вспомогательные предположения, без которых невозможно продвигаться вперед, но их оправданием может служить лишь само успешное решение задачи. И при выполнении математических расчетов, в которых с самого начала надо рассматривать средние значения, часто приходится заниматься сомнительным суммированием. Бóльшую противоположность, чем оба этих образа действий при решении оптической проблемы, вряд ли можно себе представить. И все же при более близком рассмотрении новая теория ни в коей мере не оказывается в противоречии со старой, а является просто ее естественным продолжением. Ни один из результатов, достигнутых в старой теории, не отбрасывается новой. Различие в применяемых методах обусловлено прежде всего различием в постановке вопроса.

В своей диссертации Друде исследовал вопрос о числе и характере констант, которыми определяется общее поведение вещества по отношению к плоским световым волнам. Для изотропных веществ, например металлов, их всего две: показатель преломления и коэффициент поглощения. Друде показал, далее, как можно найти обе оптические константы при отражении поляризованного света от поверхности такого изотропного вещества путем измерения двух величин — главного угла падения луча и главного азимута поляризации. Эти утверждения он проверил и дока-

зал путем многочисленных, выполнявшихся в течение ряда лет чрезвычайно тщательных измерений на металлах, и прежде всего на серебре в контакте с воздухом и со стеклом. Из этих опытов он получил для оптических констант металлов значения, вполне удовлетворительно совпадающие с найденными дю Буэ и Рубенсом по прохождению света сквозь тонкие металлические призмы. Еще сегодня эти значения можно считать самыми надежными из величин такого рода. Но как же обе эти оптические константы связаны с физическим и химическим строением вещества? Именно выяснением этого вопроса и занимается новая оптика. До тех пор пока мы рассматриваем тела как совершенно однородные, надо считать оптические константы наперед заданными величинами, не сводимыми более к другим величинам. Но если только мы хотим найти связь обеих величин с другими физическими свойствами вещества, то оказывается необходимым уменьшить масштаб рассматриваемых явлений на порядок величины и выбрать его столь малым, что уже исчезает однородность вещества и проявляется его атомистическая структура, служащая широкой ареной, на которой разыгрываются сложнейшие процессы. И если все же оказываются пригодными результаты, полученные на основе прежних, более простых представлений, то это является просто следствием того обстоятельства, что используемые обычно оптические длины волн очень велики по сравнению с атомными размерами. Эту предпосылку надо заранее выставить со всей определенностью, чтобы прежняя теория могла считаться пригодной во всем своем объеме. То, что такое представление является правильным, хорошо подтверждается различными способами и, не в последнюю очередь, работами Друде.

Особенно замечательным свойством метода работы Друде было то, что он, при всей разносторонности своих интересов и быстроте понимания, интересовавшую его проблему не выпускал из своих рук, прежде чем не исследует ее во всех возможных направлениях, включая как экспериментальный подход к ней, так и теоретический. Поэтому сравнительно часто можно видеть, как он возвращается к уже разработанной им теме, чтобы высказанные им ранее в связи с этой темой взгляды либо подкрепить новым доказательством, либо, в случае надобности, видоизменить. Ибо его научная совесть вполне соответствует искренности его характера.

Так, неоднократно и в разных случаях он интересовался вопросом о том, в какой мере прекрасные опыты Отто Винера, посвященные фотографическому действию стоячей световой волны, могут помочь решению старой для механической теории светового эфира проблемы о направлении колебаний в линейно поляризованном луче света. В то время как сам Винер на основе своих опытов предполагал, что колебания происходят в направлении, перпендикулярном к плоскости поляризации, что согласуется с теорией Френеля, Друде, как позже и Пуанкаре на одной дискуссии в Парижской академии на ту же тему, с успехом защищал иную точку зрения. Согласно мнению Друде, наибольшее фотографическое либо химическое действие вовсе не обязательно должно быть связано с наиболь-

шей амплитудой колебаний эфира. Ведь, например, такие и [наблюдаемые] механические действия стоячей звуковой волны на мембрану Кенига максимальны не в пучностях, но, наоборот, в узлах звуковой волны. Как известно, теперь, с появлением электромагнитной теории света, решение всего этого вопроса откладывается до того, пожалуй, еще далекого времени, когда взаимосвязь между электромагнитным и механическим процессами будет раскрыта полностью.

Еще более тщательных исследований, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане, потребовала от Друде другая задача, решение которой было настоятельно необходимо для дополнения его оптической теории и для обеспечения значения измеренных им констант. Надо было найти полное объяснение тому факту, что при отражении от поверхности прозрачного или слабо поглощающего вещества линейно-поляризованный свет часто превращается в эллиптически-поляризованный, или, выражаясь иначе, что между обеими компонентами падающего на поверхность луча света, параллельной плоскости падения и перпендикулярной ей, при отражении возникает заметный сдвиг фазы. Ибо никакого сдвига фазы при отражении света как от изотропных веществ, так и от анизотропных, за исключением полного внутреннего отражения, из общепринятых оптических теорий не вытекает, если только поглощение света не слишком велико. Чтобы названное явление рассчитать, надо принять вместе с Фойгтом и другими физиками, что вещества обладают тонким поверхностным слоем, оптические свойства которого существенно отличаются от свойств в толще вещества. Но тогда возникает следующий вопрос: надо ли рассматривать этот поверхностный слой как естественный или как искусственный, т. е. обладает ли он характерными для вещества свойствами или же его свойства обусловлены химическими загрязнениями, природа которых имеет случайное происхождение, например в зависимости от способа обработки поверхности. В целом ряде работ и дискуссий Друде ревностно и с успехом защищал последнюю точку зрения. Он специально исследовал процессы отражения от естественных только что образованных поверхностей скола кристаллов каменной соли, известкового шпата и гипса. При этом он установил, что в тех случаях, когда загрязнения по возможности исключены, имеет место лишь незначительное смещение фазы, которое затем с течением времени медленно возрастает в соответствии с постепенным ростом толщины поверхностного слоя. Он мог при этом также сослаться на наблюдения Рентгена и лорда Рэлея, согласно которым после отражения линейно-поляризованного света от очень чистой поверхности воды эллиптическая поляризация обнаруживается лишь в незначительной степени. Конечно, заранее никогда нельзя исключать возможности того, что помимо искусственных поверхностных слоев, существование которых можно считать доказанным, возможны и естественные.

Оптическое действие переходного слоя, находящегося между двумя однородными средами, Друде рассматривал также и с теоретической точки зрения, полагая весь неоднородный слой состоящим из множества тонких

однородных слоев, для каждого из которых имеют место обычные оптические законы. Полученные при этом результаты он тотчас же применил для детального экспериментального исследования строения пленок, образованных из раствора мыла с глицерином по способу Плато.

Наряду с этими взаимосвязанными главными его работами, относящимися к первому геттингенскому периоду, среди которых находится также его конкурсная работа на замещение должности преподавателя на тему об оптических константах металла, появляется несколько отдельных исследований, обязанных своим происхождением внешним факторам. В их числе тщательно выполненные совместно с В. Фойгтом определения упругих постоянных некоторых плотных минералов, затем исследования, предпринятые совместно с его коллегой Вальтером Нернстом, почти одинакового с ним возраста. К последним относится исследование влияния температуры и агрегатного состояния на поведение висмута в магнитном поле, в котором установлено, что как поперечный эффект Холла, так и продольный эффект Риччи с повышением температуры заметно убывают и при переходе в жидкое состояние исчезают почти полностью. В работе о флюоресценции стоячих световых волн оказалось, что флюоресценция наблюдается в тех же самых местах, в которых Винер наблюдал фотографическое действие стоячих световых волн. И, наконец, исследование электрострикции, обусловленной свободными ионами, которая вводится в качестве причины объемного сжатия при растворении электролитических веществ.

Однажды Друде сконструировал и технический прибор, измеритель расстояния, предназначенный для пехоты. Принцип работы прибора основан на том, что расстояние до вертикально расположенного предмета известной величины, например до человеческой фигуры, определяется по углу раствора, под которым этот предмет виден. Был ли этот прибор когда-либо испытан практически, этого я сказать не могу.

Наконец, скажем еще несколько слов о краткой заметке, примечательной не только тем, что это была единственная публикация Друде в области термодинамики, но также и тем, что в ней он затрагивает тему, актуальную еще и сегодня. Речь идет о возникшей в 1889 г. на страницах Геттингенских ученых записок критической дискуссии по поводу известной книги П. Дюгема «Термодинамический потенциал». С характерной для его молодых лет откровенностью Друде в упомянутой заметке высказывает свои взгляды о способе введения и о значении термодинамического потенциала. И если даже он в своей порою очень резкой критике не всегда справедлив по отношению к автору книги, то все же многие положения в его высказываниях являются в высшей степени соответствующими действительности и заслуживающими внимания. А именно те положения, в которых подчеркивается принципиальная разница между величиной, обозначаемой Дюгемом как термодинамический потенциал, и потенциалом, которым пользуется механика, таким, как гравитационный потенциал, упругий, электрический, магнитный потенциал, — разница, которая у Дюгема совершенно исчезает. Ибо для чисто механического процесса изменение потенциала

дает при всех обстоятельствах величину производимой или используемой работы. О «потерянной» или «нескомпенсированной» работе здесь не может быть речи, потому что работа всегда снова получается, если потенциал принимает свое прежнее значение. В термодинамике же механическая работа, вообще говоря, не находится в прямой связи с изменениями величины, определяемой как термодинамический потенциал. Такая связь между ними появляется только в совершенно особом случае, а именно в случае обратимых процессов. И далее, что не менее важно, величина, изменения которой дают совершаемую механическую работу, в случае, когда вообще такая величина существует, оказывается совершенно различной в зависимости от условий, при которых процесс протекает. Так, например, при адиабатических процессах эта величина иная, чем при изотермических процессах. Значит, существует не один-единственный, но бесконечно много термодинамических потенциалов, примерно так же как существует не одна или две, а бесконечно много удельных теплоемкостей. Эти обстоятельства, вполне естественно, привели к тому, что для термодинамического потенциала справедливы совсем другие законы, не столь простые и общие, как для обычного потенциала.

Мы проследили за научной деятельностью Друде вплоть до того момента, когда произошло событие, которое должно было привести к решающему повороту в его дальнейшей научной работе, так же как и в работе большинства молодых физиков. В 1888 г. Генрих Герц своим великим открытием привел в состояние напряжения и удивления весь физический мир, он открыл в науке необозримо широкую область, в изобилии богатую новыми задачами. Если даже почва для понимания такого неслыханного явления, как метровые волны в эфире, была подготовлена, то все же сообщение об их получении явилось откровением. Теория Максвелла, которая до той поры пользовалась среди немецких физиков лишь весьма скромным успехом, теперь хлынула мощным потоком по странам континента, миглом опрокидывая все другие электродинамические теории и отбрасывая их. Но вместе с ними были смяты и многие здоровые ростки, которым впоследствии суждено было, пусть даже и в несколько иной форме, снова возродиться и получить значительное дальнейшее развитие, как, например, представления Вильгельма Вебера о вещественной природе электричества. Пусть Гельмгольц уже давно показал, что теория Максвелла содержится в его собственной теории электродинамического потенциала в виде частного случая, если только предположить, что вакуум является диэлектрически поляризуемым; пусть Стефан вывел формулы, описывающие, в частности, колебания Герца непосредственно из предположения о мгновенном дальнем действии, — решающее значение для полной и безусловной победы, одержанной теорией Максвелла, имело замечательное упрощение, к которому она привела. Теория Максвелла отказалась от мгновенного дальнего действия, вместе с этим она сняла имевшееся раньше противоречие между электростатической и электродинамической силами, одновременно она упразднила все незамкнутые токи, доставляв-

шие слишком много хлопот теоретикам. Победа теории Максвелла есть прямое доказательство того, что сила физической теории заключается не в общности ее уравнений, но, скорее, в особенности тех представлений, которые привели к этим уравнениям. Именно эти представления обуславливают возможность и направление всякого дальнейшего плодотворного развития, и чем более они конкретны, тем увереннее можно ими оперировать.

Также и для оптики введение теории Максвелла имело решающее значение. Если до того в усилиях подчинить световые волны законам механики был достигнут лишь частичный успех, так как световой эфир вследствие его своеобразного строения должен был занимать все же исключительное положение в ряду твердо-упругих тел, то теперь оптика полностью присоединялась к электродинамике и включалась в нее совершенно так же, как акустика давным-давно вошла в механику. И сразу же в оптике снимался с повестки дня целый ряд спорных вопросов, таких, как вопрос о направлении колебаний эфира или о характере граничных условий, тогда как другие вопросы выдвигались на передний план, например вопрос о взаимосвязи показателя преломления и коэффициента поглощения с диэлектрической постоянной и с электрической проводимостью.

Не могло не случиться, чтобы такая революция в той области науки, которой Друде занимался, не оказала сильного влияния на деятельность молодого геттингенского физика. Но Пауль Друде был не такой человек, чтобы при первом же воодушевлении успехом и блестящими перспективами максвелловской теории с развевающимся знаменем перебежать в новый лагерь; слишком точную школу прошел он для этого. И в этой школе его собственные работы убедили его, что возвращенная там механическая теория света, свободная в целом от внутренних противоречий, столь широко удовлетворяла всем фактам, установленным в оптике как до него, так и им самим, сколь можно было ожидать. Итак, теория сама по себе не давала ему никаких оснований, чтобы теперь сразу ее отбросить. В этом положении Друде проявил себя добросовестным исследователем, каким он и был на самом деле. Он подверг свою теорию самому тщательному анализу, он искал прежде всего, каким образом все, что было в ней существенного для описания оптических явлений и что, следовательно, при всех обстоятельствах надо было сохранить, отделить от еще содержащихся в ней, но во всяком случае излишних аксессуаров. В качестве существенного в вышеназванном смысле он нашел систему имеющихся в теории дифференциальных уравнений и граничных условий, обозначенную им как «основная система» (*Erklärungssystem*). Несущественными оказались предпосылки теории о механической природе световых волн и об упругости светового эфира, и когда он эти предпосылки отбросил, то ему удалось достичь прежде всего чисто феноменологической точки зрения. Такой же анализ, сделанный им теперь с другими механическими теориями света, а также с электромагнитной теорией света, привел его к выводу, что основные системы во всех этих теориях, вплоть до мало существенных отклонений, являются

идентичными. Например, чтобы перейти от теории Неймана — Кирхгофа к электромагнитной, необходимо вместо плотности, упругости и скорости светового эфира ввести соответственно магнитную проницаемость, диэлектрическую постоянную и напряженность магнитного поля. С чисто феноменологической точки зрения совершенно безразлично, какие из этих представлений положены в основу.

Рассуждения такого рода, как и многие другие, приводятся в обширном сочинении, опубликованном в «Геттингенских известиях» в 1892 г. под названием «В какой мере имеющиеся к настоящему времени теории света удовлетворяют требованиям практической физики?» Посредством этой работы Друде расчистил себе дорогу для перехода к электромагнитной теории. Ибо в рамках чистой феноменологии, вследствие всех своих склонностей, он не мог оставаться долго, он ясно понимал, что одна лишь феноменология не содержит в себе движущей силы, требующейся для дальнейшего плодотворного развития.

Исходя из представлений электромагнитной теории он сразу же попытался, путем расширения максвелловских основных уравнений, дать объяснение магнитооптическим явлениям, так же как и соотношению между диэлектрической постоянной и оптическим показателем преломления. В последней работе он, в результате переписки с Герцем, впервые предлагает подход, впоследствии многократно используемый, в котором разница между электрической индукцией и напряженностью электрического поля приравнивается электрическому моменту поляризованных молекул, обладающих собственными колебаниями. Чтобы как можно глубже понять теорию Максвелла, он в течение двух лет читает о ней лекции в университете. В результате этих лекций появилась его первая книга «Физика эфира», цель которой, согласно предисловию автора, как можно более легкодоступным образом ознакомить с максвелловской теорией электричества. В соответствии с этим от строгой систематики, к которой стремился Герц и, впоследствии Эмиль Кон, с самого начала пришлось отказаться, так же как и от тесной связи с механическими представлениями, которую предпочитал Больцман в своем способе описания. Скорее автор устанавливает свои определения и законы, когда он в них непосредственно нуждается, всякий раз так, как это можно сделать наиболее удобным способом, иногда прямо из опыта, иногда из теории, и заботится только о том, чтобы они имели наиболее легкодоступную и удобную для использования форму. Благодаря этому книга приобрела явно выраженный индивидуальный характер и некоторую своеобразную привлекательность. Ее достоинством является не так абсолютная систематическая точность всех производимых построений, как их наглядность, и, я бы сказал, откровенность речи. Ибо автору прежде всего важно сделать понятной и ясной для читателя точку зрения, которую он выработал сам для себя, он не боится указывать на имеющиеся в данных определенных условиях пробелы, которые он пока что еще не смог заполнить, или, при случае, на то, что в своих рассуждениях он осмелился слишком далеко продвинуться вперед. Здесь нет надобности говорить о

том, что такое изложение является более увлекательным и поучительным, чем то, в котором хотя и не содержится явной ошибки вследствие множества осторожных оговорок к высказываемому утверждению, но вместе с тем и не возникает стимула к дальнейшему применению теории. Во всяком случае, чтобы такая книга оказалась полезной, необходима одна важная предпосылка, а именно условие, чтобы ее автор достиг в своей области науки столь высокой точки зрения, при которой даже сделанный в какой-либо связи ход в сторону тоже представлял бы собой интерес. И Друде, которому тогда был 31 год, уже полностью во всех отношениях удовлетворял этому требованию.

Как после вышесказанного легко понять, первоначальной целью всей книги было привлечь электромагнитную теорию к объяснению оптических явлений. Именно поэтому наиболее подробно написаны соответствующие главы, посвященные электрическим колебаниям. Упомянем лишь, что здесь впервые приводится формула, связывающая электропроводность металла с его коэффициентом отражения в области длинных волн, которая лишь много позже, благодаря важным опытам Эрнста Гагена и Генриха Рубенса, приобрела столь фундаментальное значение для электромагнитной теории света, конечно, в разделе, относящемся не к металлам, а к полупроводникам.

В ходе работы над книгой для Друде становилось все более ясным, что наиболее успешного развития электромагнитной теории света следует ожидать от расширения наших знаний, до тех пор ограниченных пределами области видимых лучей, на область всего спектра, и, таким образом, основным предметом его исследований на ближайшие годы стало изучение *оптики электрических волн*, главным образом в экспериментальном отношении. Так как он тем самым оказался в почти еще совсем невозделанной области, то ему необходимо было прежде всего найти наиболее целесообразный подход к проблеме и разработать методы, с помощью которых можно было приступить к решению поставленных вопросов. В предпринятых им исследованиях Друде проявил себя как физик первого ранга. Осмотрительно, по твердому плану и с постоянно улучшающейся установкой для опытов, продвигаясь шаг за шагом вперед, всегда внимательно глядя во все стороны, постоянно думая о том, чтобы всякое выводимое заключение, откуда бы оно ни исходило, подвергнуть независимой проверке как в экспериментальном отношении, так и в свете теории, — так шел он постепенно вперед. И окончательный успех соответствует затраченным им усилиям, так что имя его во все времена в истории оптики электрических волн будет стоять в самом переднем ряду.

В первых своих работах он изучал дисперсию. Чтобы иметь по возможности наиболее чистый «спектр», он работал с генератором Blondlo и с системой проводов Лехера. Он либо помещал исследуемое вещество между пластинками конденсатора, на который замыкалась система проводов, либо протягивал параллельные провода прямо внутри жидкости. Система всегда настраивалась на максимум резонанса с частотой генератора. Результатом

первой работы было, что спирт обладает нормальной электрической дисперсией, тогда как дистиллированная вода обнаруживает следы аномальной дисперсии, эбонит же вообще не выявляет никакой дисперсии. Более поздние и более тонкие методы наблюдения также и для воды показали наличие нормальной, хотя и слабой дисперсии.

Опыты в Геттингене были прерваны в связи с его приглашением в университет города Лейпцига в 1894 г. в качестве экстраординарного профессора теоретической физики. Здесь, в Лейпциге, достигнув желанной самостоятельности, Друде смог создать свой домашний очаг. Его супругой стала первая дочь геттингенского юриста Эмилия Регельсбергер, с которой он был обручен. С тех пор на протяжении всей его жизни она разделяла с ним радость и горе, вплоть до последнего, самого тяжкого горя, которое ей пришлось вынести уже одной.

Поставленные заново в Лейпциге эксперименты с волнами Герца очень скоро привели к совершенно неожиданному, в высшей степени замечательному открытию. Уже при разработке метода для измерения дисперсии Друде заметил, что короткие электромагнитные волны с длиной волны приблизительно 70 см в спирте и особенно в глицерине затухают гораздо сильнее, чем в воде или в слабых растворах солей, тогда как электрическая проводимость у глицерина много меньше, чем у воды или же у растворов солей. Так, поглощательная способность амилowego спирта для этих волн приблизительно равна поглощательной способности раствора медного купороса, проводимость которого в 20 000 раз больше. Согласно простой максвелловской теории, большей проводимости, вообще говоря, должно было соответствовать более быстрое превращение электрической энергии в теплоту, а значит и более сильное затухание. Следовательно, в этих опытах проявилась совершенно новая причина затухания, которая никак не связана с проводимостью вещества для стационарного или медленно изменяющегося токов, но, скорее, обусловлена частотой колебаний. Друде назвал этот вид поглощения «аномальным»; по аналогии с терминологией, принятой в оптике, можно его назвать также «селективным». Все вещества с явно выраженным селективным поглощением имеют также сравнительно высокий молекулярный вес, значительное отклонение диэлектрической постоянной от квадрата оптического показателя преломления и явно выраженную аномальную дисперсию.

С точки зрения оптической теории дисперсии эти результаты хорошо понятны, они вполне соответствуют тому, что наблюдается для видимой области спектра. Но что в высшей степени поразительно и что вначале дало Друде повод быть недоверчивым и осторожным, так это то обстоятельство, что при объяснении селективного поглощения резонансом теория, по видимому, вынуждена принять, что в селективно поглощающих жидкостях частоты собственных колебаний молекул сравнимы с частотами падающих волн или же близки к ним, тогда как, согласно всем аналогиям, для собственных колебаний молекул следует предполагать значительно большие частоты, чем те, которые соответствуют длине волны 70 см. Однако много-

кратно видоизменяемые контрольные опыты всякий раз снова подтверждали однажды полученный результат, а именно для глицерина, этилового спирта, амилового спирта, уксусной кислоты. Поэтому Друде, с полной уверенностью основываясь на своих опытах, смог, наконец, утверждать, что метод спектрального анализа, благодаря измерению селективного поглощения позволяющий познавать химическое строение тел, теперь с полным правом может применяться также и в спектральной области электрических волн.

Но как связаны химическое строение и электрическая аномалия? Какой химический элемент или какое химическое свойство характерны для веществ, дающих аномальную дисперсию и селективное поглощение для длин волн в 75 см? Это невысокий молекулярный вес или сложность молекулярного строения, ибо бензол, да и вообще все углеводороды, как ароматические, так и ряда метана, в электрическом отношении нормальны. Это также не связано с присутствием кислорода, ибо эфир, кетоны, альдегиды ведут себя, насколько они были исследованы, в целом нормально. Значит, электрическая аномалия есть замечательное свойство веществ, связанное с их строением, и это свойство Друде обнаружил в том обстоятельстве, что все найденные им в качестве электрически аномальных жидкости, т. е. спирт и кислоты жирного ряда, содержат гидроксильную группу НО, тогда как все электрически нормальные жидкости ее не содержат. Если в этиловом спирте заменить гидроксильную группу на йод или бром, то из него получится электрически нормальное тело. Если, наоборот, ввести гидроксильную группу в электрически нормальный бензол, превратив его в фенол, то возникнет селективное поглощение. Одно-единственное исключение из этого правила образует вода, которая содержит гидроксильную группу, но все же обладает нормальной дисперсией.

Понимая значение, которое эти результаты имеют для химического анализа, в частности для обнаружения гидроксильной группы, Друде, постоянно усовершенствуя используемую опытную установку, разработал метод, который удобен к применению также и для химиков. Этот метод позволяет измерять показатель преломления и поглощение электрических волн для сравнительно малого количества вещества и может быть применен также и для твердых веществ. Все названные здесь исследования он сначала представил Саксонскому научному обществу, тем самым отблагодарив за избрание в экстраординарные его члены. Итоговый отчет по этой теме он зачитал перед Немецким электрохимическим обществом на его пятом общем собрании в апреле 1898 г. в Лейпциге. О том, сколь поразительна была работоспособность Друде именно в тот период его жизни, свидетельствует уже тот факт, что в 1897 г. он опубликовал не менее одиннадцати статей, в том числе много обширных, среди них тщательно разработанный реферат о дальном действии, представленный собранию естествоиспытателей в Брауншвейге.

После того как на примере ряда случаев было выяснено действительное поведение вещества по отношению к длинноволновым лучам, перед Дру-

де, естественно, возникли новые вопросы, которые теперь разделились на две четко обособленные группы, ведущие в различных направлениях. Одна группа вопросов касалась приведения оптических, соответственно электрических, свойств вещества к физическим процессам, происходящим внутри вещества; к другой группе относились вопросы, связанные с более близким изучением используемых им электрических волн, идущих вдоль проводов. Поэтому мы обе эти проблемы обсудим отдельно, начав со второй, более простой в физическом отношении. Общий вопрос — как проходят электрические волны в заданной покоящейся системе проводников, при заданных изоляторах — вообще не представляет собой, строго говоря, никаких физических трудностей, а только математические. Ибо если заданы характеризующие проводник и изоляторы константы, зависящие только от природы веществ, то дифференциальные уравнения для волн вместе с граничными условиями, справедливость которых не вызывает сомнений, могут быть записаны сразу же, и вся задача сводится, таким образом, к интегрированию системы уравнений. Если бы методы анализа были достаточно совершенны, то физик всю проблему мог бы попросту передать математику. Но так как на самом деле точное решение этих уравнений даже для совсем простых в физическом отношении случаев представляет огромные математические трудности, то успешное решение проблемы до сих пор возможно лишь посредством приближенных методов. А последние, как учит тому весь наш опыт, оказываются наиболее полезными, если исходить не из чисто математического рассмотрения задачи, но из особого, соответствующего своеобразию каждой задачи сочетания физических положений, выводимых непосредственно опытным путем, и математических выводов, т. е. если идти смешанным путем. Очевидно, что успешное осуществление такого метода, при недостатке общих положений о нем, требует от того, кто его применяет, помимо основательных физических и математических знаний, еще и богатого, легкоподвижного воображения. Обоим этим условиям Друде удовлетворял в высшей степени, и поэтому не могло так случиться, чтобы он при пользовании описанным смешанным методом не проявил совершенно особенного умения. По существу именно этот метод является характерным также и для его книги «Физика эфира».

В указанном направлении он продвинулся гораздо дальше, чем первоначально намеревался, имея целью сначала только проведение измерений. Причиной этого явилась близкая связь разрабатываемой им проблемы с техническими задачами беспроволочной телеграфии, физическая сторона которой полностью принадлежит этой области. В обоих случаях, т. е. как в чистой физике, так и в технике, конечная цель одна и та же; это, с одной стороны, возбуждение как можно более сильных, наиболее чисто периодических, как можно менее затухающих волн, а с другой стороны, получение как можно более чувствительного средства для их анализа. До конца своей жизни Друде имел перед собой эту цель и посвятил ее достижению целый ряд работ, которые привели к значительному числу практических результатов. Среди этих работ можно назвать руководство для рациональ-

ного конструирования трансформаторов Тесла, методы для измерения самоиндукции и собственных колебаний проволочных катушек, в особенности связанных с антенной или металлической пластиной, законы индуктивного возбуждения двойной электрической колебательной цепи. Более детальное обсуждение увело бы нас слишком далеко. Обзорный реферат по всем этим работам написал сам Друде еще для собрания естествоиспытателей, состоявшегося в сентябре этого года в Штутгарте. Реферат был там зачитан его первым ассистентом Францем Кибитцем.

Существенно глубже в область физических гипотез вводит другая задача, которую Друде поставил перед собой: исследовать зависимость оптических и электрических констант некоторого вещества от его внутреннего строения. По-видимому, здесь уже с самого начала возникают фундаментальные трудности. Выше отмечалось, что при селективном поглощении частота собственных колебаний молекул должна быть близка частоте падающих на вещество электрических волн. Чтобы можно было обойтись без такого невероятного заключения, Друде предположил, что молекулярные колебания обладают очень большим затуханием. Ибо чем больше затухание, тем, как известно, шире спектральная область, в которой будет заметное поглощение, а следовательно, тем дальше может отстоять частота собственных молекулярных колебаний от частоты заметно поглощаемых волн. Этому соответствует и то обстоятельство, что согласно всем имеющимся данным полосы поглощения в электрической области значительно шире, чем в оптической. Все же это лишь формальное объяснение, ибо до тех пор пока вопрос о природе молекулярных колебаний и затухания остается невыясненным, с вычисленной таким образом постоянной затухания пока что больше нечего делать. Лучшего объяснения можно ожидать на основе других представлений, которые, как специально показал Друде, ведут к тем же результатам, что и первые. Речь идет о предположении, что электрически аномальное вещество по отношению к электрическим волнам ведет себя подобно большому числу маленьких проводящих частичек, друг от друга отделенных изолирующими прослойками. Однако и на этом пути не продвинуться много дальше. Ибо в однородных веществах размеры каждой частички должны быть во всяком случае порядка размеров молекулы, поэтому здесь приходится иметь дело с электропроводностью отдельных молекул, и в высшей степени невероятно, что это понятие вообще еще имеет смысл, подобно тому как не имеет смысла говорить о теплопроводности или трении внутри одной-единственной молекулы.

В этом трудном положении помощь пришла со стороны теории, которой еще несколько лет тому назад уделяли сравнительно мало внимания. Мы имеем в виду *электронную теорию*, которую Друде сделал ключом к пониманию не только обсуждаемого сейчас явления, но также и большого числа других явлений. Построением и дальнейшим развитием этой теории Друде занимался на протяжении третьего большого периода своей научной деятельности. По времени начало этого периода приблизительно совпадает с его приглашением на работу в качестве ординарного профессора Гисенско-

го университета весной 1900 г. Здесь он принял на себя руководство Физическим институтом, который был построен по планам Отто Вина и которым затем короткое время руководил Вилли Вин. С достижением полной научной независимости на новом месте начался период самого плодотворного, самого счастливого творчества в его жизни.

После всеобщего признания максвелловской теории представления о природе электричества, сложившиеся после Ампера и Вильгельма Вебера, несколько отошли на задний план, хотя они никогда полностью и не забывались. Ибо для электролитической проводимости представление о движущемся вместе с током веществе оказывается самым удобным, а также и проводимость в металлах объяснялась В. Гизе посредством движения электрических частиц или ионов. Также и Гельмгольц при выводе своей теории дисперсии пользовался предположением о подвижных ионах. Но только Гендрику Антону Лоренцу впервые удалось в 1895 г. объединить теорию вещественного электричества с максвелловской теорией в единое целое, построив единую систему электродинамики. Эта система может быть охарактеризована как особое дальнейшее развитие общей максвелловской теории в том отношении, что в ней все виды электрических токов, как токи проводимости, так и токи смещения, за единственным исключением токов смещения в вакууме, и все виды магнетизма оказываются приведенными к конвективному переносу электричества ионами в неподвижном эфире. Теория Лоренца стала актуальной сразу же после опытов с катодными лучами, выполненных Дж. Дж. Томсоном, Ф. Ленардом, В. Кауфманом и другими, а также после открытия в 1897 г. эффекта Зеемана. Ибо здесь в первый раз наблюдались электроны, т. е. свободные от какой-либо весомой массы электрические атомы.

От Друде не ускользнуло большое значение теории об электрической субстанции для занимавших его вопросов. Уже за год до его приглашения в Гисен, в апреле 1899 г., он читал нам здесь, в этом зале, доклад о своем первом исследовании по ионной теории. В нем он показал, что все известные магнитооптические явления удобно и наглядно выводятся на основе представления о подвижных ионах. А именно, явления в слабо намагничиваемых веществах, таких, как газы и пары — посредством влияния отклонения, которое испытывают колеблющиеся ионы в сильном магнитном поле, в согласии с теорией Винда, Лезема и Фойгта, явления же в сильно намагничиваемых веществах — посредством влияния падающих световых волн на молекулярные токи, которые согласно Амперу и Веберу обуславливают способность к намагничиванию, в согласии с теорией Гольдгаммера. Процессы второго рода существенно зависят от интенсивности намагничивания; следовательно, они обладают, как и намагничивание, верхней границей — «насыщением». Процессы же первого рода обусловлены напряженностью наложенного внешнего магнитного поля и поэтому в принципе ничем не ограничены.

Также и в обычной оптике металлов, как показывало предварительное сравнение с известными константами, полученными путем измерений, мож-

но привлечь представление о подвижных ионах для успешного объяснения явлений преломления и селективного поглощения, так же как и электропроводности. При этом надо было диэлектрическую постоянную вакуума положить равной единице и среди подвижных ионов следовало различать, с одной стороны, изолированные ионы, находящиеся в определенных положениях равновесия и совершающие колебания с определенными собственными частотами, и, с другой стороны, ионы, которые, не имея определенных положений равновесия, свободно летают между весомыми молекулами во всех направлениях и участвуют в проводимости. Повсюду получались приемлемые представления о характере и порядке величины движений, и нигде не возникало явного противоречия.

Воодушевленный этим успехом, Друде тотчас составил план большого, построенного на широкой основе исследования, в котором вся физика металлов должна была рассматриваться с точки зрения электронной теории. Уже заранее было ясно, что в этой еще совсем темной области можно продвигаться вперед не только уверенно опираясь на хорошо обоснованные представления, но что вдобавок к этому требуется еще смелая атака, прыжок в мир гипотез, оправданием которому может служить лишь конечный успех. Этот ход мыслей Друде оказался близок соображениям Эдуарда Рикке, который со своей стороны незадолго перед тем наметил основные черты электронной теории металлов. Естественно, обе теории имели много точек соприкосновения, но также и различных расхождений. Подробное сравнение обеих теорий проведено самим Рикке на прошлогоднем собрании естествоиспытателей, на что я здесь хотел бы только сослаться.

Особенно удачным в теории Друде оказалось введение больцмановского положения о равномерном распределении кинетической энергии. Согласно этому положению, в стационарном состоянии на каждую весомую молекулу и на каждый электрон в среднем приходится одинаковое количество кинетической энергии. Это количество равно произведению абсолютной температуры на универсальную постоянную, значение которой вычисляется в кинетической теории газов с помощью так называемого числа Лошмидта. Отсюда в теории Друде получается вывод, что отношение теплопроводности металла к его электропроводности при известных предположениях есть универсальная величина, пропорциональная абсолютной температуре, в соответствии с давно известным эмпирическим законом Видемана и Франца. И, что особенно важно, также и абсолютная величина постоянной в этом законе соответствует наблюдениям и получается путем комбинации числа Лошмидта с найденным Дж. Дж. Томсоном значением для элементарного кванта электричества. Как вскоре после этого показал Макс Рейнганум, постоянная в законе Видемана — Франца вычисляется по теории Друде, совершенно независимо от ненадежных значений для абсолютного числа молекул и для элементарного кванта электричества, на основе точных измерений скоростей молекул газа и электрохимического эквивалента. Совпадение вычисления с опытом оказалось столь хорошим, что отныне можно было считать теорию совершенно надежно обоснованной.

Вывод закона Видемана — Франца можно, пожалуй, с полным правом рассматривать как самое значительное из теоретических достижений Друде, пусть даже он означает, естественно, только начало развития электронной теории. Ибо уже ближайший вопрос, а каковы же причины отклонений от закона Видемана — Франца, вызывает значительные трудности. Сначала Друде предположил, что в металлах, подчиняющихся закону, число электронов проводимости совершенно не зависит от температуры, в других же металлах — зависит. После того как некоторые коллеги обратили его внимание на невероятность такого предположения, он от этого предположения отказался и заменил его другим, согласно которому в первых металлах электропроводность обеспечивается главным образом только одним-единственным видом электронов, в других же металлах — по меньшей мере двумя разными видами. Но и от этого предположения Друде впоследствии отказался, согласившись с более простым предположением Дж. Дж. Томсона, согласно которому во всех металлах имеется вообще только один-единственный вид электронов проводимости. Таким образом, сегодня весь этот вопрос, как и много других, с ним связанных, следует считать еще не решенным.

Мне приходится отказаться от описания здесь разнообразных отдельных исследований, относящихся к термоэлектрическому, контактно-электрическому, гальваномагнитному, термомагнитному поведению металлов и выполненных Друде на основе электронной теории металлов. Я хотел бы только еще в нескольких словах коснуться любимой области Друде, оптики, которой он занимался более всего. Без преувеличения можно сказать, что едва ли был физик, который в области оптики создал бы такие определенные, конкретные, детализированные представления о характере молекулярных и электрических процессов, как Друде. С легкостью и смелостью, которые, быть может, были бы даже наивными, если бы они не основывались на строго научной почве, он распоряжался размерами, взаимным расстоянием, электрическими зарядами, движениями электронов, атомов и молекул. Он мог вполне определенно оценить каждую из этих величин в любое время, пустив в ход свою фантазию. И все же, в характерном противоречии с многочисленными, направленными к подобным целям теоретическими спекуляциями, одновременно он был также в любое время в состоянии дать себе и другим отчет о своих взглядах и количественно подтвердить допустимость своих предположений, обратившись к измерениям на определенных веществах. Ибо он всегда особенно энергично подчеркивал, что прямой задачей всякой работоспособной физической теории является предсказывать количественно, или по меньшей мере по порядку величины, явления, которые можно ожидать при определенных внешних условиях. И если когда-либо обнаруживалось противоречие, он, никогда не колеблясь, оценивал его должным образом и извлекал из него необходимые выводы.

По его представлениям ультрафиолетовые колебания вещества обязаны движениям отрицательно заряженных электронов, инфракрасные же — движениям положительно заряженных весо-
мых атомов или молекул; при

этом в каждом весо́мом атоме содержится большое число электронов, большинство из которых сравнительно сильно связаны с атомом, но некоторые — лишь слабо. Только последние участвуют в движении, поддающемся измерению, и благодаря этому оказывают влияние, с одной стороны, на оптический показатель преломления, с другой стороны, на химическую валентность вещества. Так, например, в плавленом шпате колеблются четыре слабо связанных электрона, в известковом шпате — пять слабо связанных электронов колеблются в направлении, перпендикулярном к главной оси, и только два слабо связанных электрона — в направлении главной оси; следовательно, три других электрона в направлении главной оси удерживаются в положении равновесия значительно большей силой, чем в направлениях, перпендикулярных к оси. Число свободных электронов, электронов проводимости, определить гораздо труднее, чем число связанных электронов. Здесь можно установить вообще только нижнюю границу. Так для серебра на каждый весо́мый атом приходится по меньшей мере пять электронов проводимости, для других металлов получаются меньшие значения.

Разумеется, все эти и подобные им представления пока что имеют лишь провизорный характер, и со временем они определенным образом изменятся. Но благодаря им положено начало, и многообещающее начало, к преодолению большой проблемы — как найти в нашем сознании отображение для процессов, происходящих в мире молекул. И одновременно отсюда видно, насколько Друде, когда он это писал два года тому назад, был душевно молод, решившись прямым путем проникнуть в столь необозримую и богатую подводными камнями область гипотез. Ведь обычно с годами сознание растущего авторитета и повышенной ответственности идут рука об руку с постоянно возрастающими осторожностью и сдержанностью при выборе новых путей. Да, несомненно, следовало ожидать от него и его энергичной инициативы еще многих идей, обогащающих нашу область науки.

Главные результаты своих работ по оптике он изложил в учебнике оптики, который благодаря ясному и живому языку может служить введением в изучение этой науки, как никакой другой. Такими же достоинствами изложения обладают обработанные им восемь глав по теоретической оптике в Винкельмановском «*Handbuch der Physik*», так же как и доложенное на Парижском конгрессе 1900 г. сообщение о теории дисперсии металлов. Некоторые менее значительные подходы к дальнейшим задуманным исследованиям по оптике содержатся еще в оставшихся после него заметках.

В конце 1899 г., незадолго до своего переезда из Лейпцига в Гисен, Друде принял на себя, вместо умершего Густава Видемана, редактирование журнала «*Annalen der Physik*», и в связи с этим я с ним впервые лично познакомился несколько ближе. В нашей тогдашней регулярной деловой переписке были также небольшие частные сообщения, и после его переезда в Гисен, не было, пожалуй, ни одного его письма, в котором бы ни отмеча-

лось особо, как хорошо и счастливо ему на новом месте, вместе с его супругой и его расцветающими детьми, которых со временем стало четверо, в его превосходно расположенном жилище, позволяющем непосредственное общение с природой, во главе нового образцово оборудованного института, где он впервые мог себя чувствовать хозяином в собственном доме. И то, что он действительно был совершенно серьезен в этих своих уверениях, он не раз доказал на деле, отклоняя приходившие ему извне с течением времени различные, порою блестящие приглашения на работу, например в университеты Марбурга, Тюбингена, Бреслау, Лейпцига. В благодарность за это студенчество Гисена в честь своего молоджавого учителя устроило факельное шествие.

Уже подходил к концу пятый год его деятельности в Гисене, когда, в начале 1905 г., прусское управление, ведающее образованием, следуя единодушному предложению гисенского естественного факультета, направило Друде запрос, не согласится ли он принять на себя заведывание кафедрой, освободившейся вследствие приглашения Эмиля Варбурга на работу в Имперский физико-технический центр, и связанное с ним руководство физическим институтом при первом университете страны. Ни на какой стадии последовавших за этим приглашением переговоров Друде не скрывал, что лично он ни в малейшей степени не желает изменения своего тогдашнего положения, что он только считал необходимым выполнить свой первый долг по отношению к науке, когда он сразу же не отверг сделанное ему предложение. И в соответствии с этой точкой зрения он мог также свои требования поднять до значительной высоты. Но так как все его требования были с величайшей готовностью удовлетворены правительством, то он уже не мог отказаться, и, таким образом, к нашей радости и удовлетворению, в апреле прошлого года он оказался среди нас. Возможно, тогда, когда он после принятого решения стоял перед взятой на себя самой трудной задачей его жизни, перед ним витало «*Ich hab's gewagt*» (Я дерзал) Ульриха фон Гуттена; во всяком случае, он действовал вполне в духе этого девиза и этого героя. Ибо отныне и до последних дней своей жизни он всего себя и все свои силы поставил на службу новому делу, и надо сразу же добавить, с полным, решительным успехом.

Конечно, для него, оказавшегося на большом предприятии с многочисленными служащими, армией практикантов и со множеством побочных обязанностей, экзаменов и т. п., после привычного ему небольшого круга деятельности, с избытком хватало непривычной работы. Не миновали его и всевозможные трения, как сверху, так и снизу, отнимавшие у него силы и радость. О спокойной научной исследовательской деятельности первое время, естественно, нечего было и думать, тем более что он предпринял довольно основательную реорганизацию института, повлекшую за собой многие существенные изменения. Так, например, было осуществлено полное разделение инструментария на две части: одну — предназначенную для лекционных демонстраций, и другую — для практических работ; количество ассистентов было увеличено от четырех до шести. Также и в этом зале

внимательный наблюдатель заметит множество внешних новшеств, от больших напечатанных плакатов, висящих здесь на стене и в лапидарном стиле сообщающих студентам и всем, кто хочет их читать, об основных законах физики, и вплоть до мела у этой доски, который со дня основания института, при Гельмгольце, Кундте, Варбурге, всегда лежал справа, и который теперь надо искать слева.

На своем факультете и в Академии наук, которая еще до конца года избрала его своим полным членом, Друде скоро стал чувствовать себя, как дома. Ибо благодаря его живой, открытой натуре, его разносторонним интересам к людям и делам, его большей частью верным, всегда независимым суждениям Друде сразу же стал знаком даже коллегам, работающим по далеким от него специальностям, и любим ими. Было нетрудно вступить с ним в интересный разговор; при этом не требовалось длинного вступления, было хорошо известно, что Друде любит без обиняков называть любую вещь своим настоящим именем, в определенных случаях — в шутливом тоне, никогда, однако, не смущавшем собеседника. Здоровый реализм, на почве которого выросло все его представление о жизни, не позволял ему никаких сентиментальных выходов любого рода. Точно так же в глубине души он не любил всякий формальный хлам и всякие пустые слова. Поэтому он не переносил таких людей, которые пытались добиться уважения искусственно, посредством внешних средств. Однако там, где он обнаруживал истинные достижения, он никогда не скрывал своего искреннего признания и всегда был скорее склонен к тому, чтобы свои собственные заслуги оценивать сравнительно ниже.

От всех неприятностей, и больших и маленьких, которые повседневная жизнь доставляет каждому, наилучшим образом охранял Друде его божественный дар — его превосходный, порою несколько развязный юмор. Если юмор когда-либо ему отказывал и Друде, увлекшись в мгновенном порыве, под влиянием своего живого темперамента позволял себе слишком крепкое выражение, например по отношению к своему ученику, то вскоре после этого, часто весьма трогательным образом, он старался исправить несправедливость и дать пострадавшему полное удовлетворение. Сам я только один-единственный раз видел, как он вспылil. Это было в одном частном разговоре, когда он узнал, что один его товарищ по профессии сделал попытку поступить не вполне корректно по отношению к одному из его, Друде, учеников. Не удивительно, что при таком теплом личном отношении к интересам более молодых сердца его студентов и практикантов отвечали ему любовью и преклонением.

Друде умел ценить то прекрасное в жизни, что приносит нам занятие искусством в любом из его видов, и он охотно и непосредственно увлекался искусством, проявляя тонкий эстетический вкус. Но превыше всех наслаждений искусством ценил он радость общения с большой вольной природой. Она являлась для него постоянным убежищем от изнурительных мыслей, здесь он всем сердцем отдавался новым впечатлениям, жертвуя размышлениями ради света и воздуха, только здесь искал он необходимый

отдых от постоянно возрастающего напряжения ежедневной работы и находил его в активном движении. Любимым его отдыхом во время каникул было бродить целыми днями по прекрасной горной местности, ничем себя не обременяя, часто в обществе лучших своих товарищей, своей супруги. Такие часы могут считаться лучшими часами его жизни. Никакой вид телесных упражнений не был ему чужд. Еще этой весной от отдавался веселому лыжному спорту на своей любимой горе в Шварцвальде в обществе своих более молодых товарищей по профессии. Он был также хорошим гимнастом, занимаясь регулярно гимнастикой в непринужденном частном кругу своих друзей. Наблюдать за его крепкой и гибкой фигурой в изящном гимнастическом костюме с темной широкой лентой вокруг стройного тела, когда он делал на турнике элегантный подъем или в смелом и уверенном полете перепрыгивал через гимнастического «козла», это уже само по себе было удовольствием.

Прошу прощения, если я несколько задержался на этих совершенно личных воспоминаниях, так далеких от науки. Они для меня самые дорогие из того, что сохранилось о нем в памяти. Ибо таким я его видел в последний раз. Через два дня его не стало.

Как это могло случиться? Должно ли было это произойти? Невозможно обойти эти вопросы молчанием, они все снова неотвратимо напрашиваются сами собой, когда вспоминаешь о случившемся. Для всех, кто был ему близок, они несказанно тяжелы, ведь беду, быть может, можно было предотвратить, если о ней узнать вовремя. Но если даже запоздалое всестороннее расследование и будет возможно, результат останется всем тем же: мы причины не знаем и никогда знать не будем. Можно, конечно, задним числом назвать множество отдельных симптомов, указывающих на сильное перевозбуждение его нервной системы: жестокую бессонницу, мучавшую его на протяжении многих недель, от которой не помогали никакие средства, его временную неспособность собраться с силами, наблюдавшиеся порою изменения в его внешнем облике, болезненно возросшее чувство ответственности, заставлявшее его время от времени слишком пренебрежительно говорить о своих способностях. Но все это признаки переутомления мозга, к сожалению, нередкие при том чрезмерном напряжении всех духовных сил, которое сегодня характерно для лиц многих профессий и особенно для натур более сильных. И все же этого недостаточно, чтобы объяснить столь отчаянный шаг. Ведь во многих подобных случаях для полного восстановления здоровья оказывается достаточно уже одного-единственного основательного отпуска. К тому же известно, что вплоть до последнего дня он полностью сохранял свой обычный, регулярный, неунывающий образ жизни. Как только работы в институте пошли обычным ходом, он снова ревностно и успешно отдался научной деятельности; планов о какой-либо существенной разгрузке он не высказывал. Взятый им на себя ранее упомянутый реферат о беспроволочной телеграфии для собрания естествоиспытателей в Штутгарте он закончил в течение июня. 27 июня он написал предисловие ко второму изданию своего учебника по оптике,

в котором использовал результаты наиболее важных новых исследований. А 28 июня, ровно за неделю до катастрофы, он произнес свою вступительную речь в Академии наук, в которой благодарил за оказанную ему при его избрании честь и, исполненный сознанием взятых на себя тем самым обязанностей, рассказал свою научную биографию и поделился ближайшими планами на будущее.

Итак, важнейших дел в семестре ему хватало. Приближались каникулы, заявление об отпуске было написано, его замещение было согласовано с ассистентами, о походе в горы вместе со своими коллегами и с другом Вилли Вином была полная договоренность, снаряжение к походу вплоть до подробностей туалета было готово. О том, что еще днем раньше, даже и утром этого злосчастного дня, его мысли были заняты текущими делами, об этом говорят многие подробности, например данные им особые распоряжения относительно его послеобеденного занятия, это следует из личных воспоминаний его ассистентов, и об этом также, что важнее всего другого, свидетельствует та, которую он любил больше всего на свете и которая его знала лучше всех.

Конечно, что касается человеческих возможностей, мысль о полном разъяснении загадки надо считать бесперспективной. По-видимому, ничего не остается, как присоединиться к высказанному врачами предположению, что в припадке тяжелого нервного перевозбуждения некоторые навязчивые представления, опасность и недостойность которых он хорошо понимал и в нормальном состоянии держал их полностью под своим контролем, а поэтому скрывал их даже от самого себя, все же однажды одержали над ним верх и отняли у него способность мыслить здраво. В результате жизнь ему показалась невыносимо тяжелой...

Все же от глухой загадки наш взор снова возвращается к тому, что стоит перед нами не темным и загадочным, но ясным, как солнце, в свете нашей памяти и его собственного научного завещания — к живой личности Друде. Ибо то, что он нам дал при жизни, несравненно больше того, чем он огорчил нас при прощании. Возрадуемся же тому, коллеги, ученики и друзья навеки уснувшего, что с нами была такая личность, настоящий, сильный немецкий муж, что мы могли его называть нашим и что мы как сегодня, так и в будущем еще долго сможем идти по следам, оставшимся от его деятельности. Ибо этот род общности не является преходящим: в нашей области науки, в Анналах нашего общества, в наших сердцах Пауль Друде останется живым. Честь его памяти!

ЗАСЛУГИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ *

Едва ли в теоретической физике найдется такая область (не считая, возможно, кристаллофизику), в которой бы исследования Гельмгольца не оставили неизгладимого следа. Чтобы сделать их наглядный обзор, будет полезно рассмотреть различные публикации не в порядке времени их появления, а с точки зрения существа дела. Конечно, здесь можно лишь очень кратко рассказать об основном содержании важнейших из них. Полный указатель всех публикаций, составленный Артуром Кенигом, помещен в конце третьего тома «Wissenschaftlicher Abhandlungen». К ним можно еще добавить лекции по математической физике, читанные Гельмгольцем в Берлинском университете и изданные после его смерти.

Уже в своем первом физическом сочинении о сохранении силы (доложенном 23 июля 1847 г. Берлинскому физическому обществу) Гельмгольц начертил своего рода рабочую программу, к которой он неоднократно прибегал в своих дальнейших исследованиях. Если пытаться коротко охарактеризовать то, что в этом знаменитом сочинении было новым и наиболее ценным, то не следует говорить об «открытии» принципа сохранения энергии, о том, будто бы эта идея была здесь высказана впервые. Ибо в этом вопросе как Гельмгольц, так и особенно часто упоминаемый с ним рядом Ю. Р. Майер имели целый ряд предшественников. Новым в его сочинении было скорее то, что Гельмгольц первым указал, что означает вышеназванный принцип, который в то время физическим кругам был почти совсем неизвестен, для каждого физического явления в отдельности. Он указал, к каким бесчисленным выводам ведет этот принцип повсеместно и как все эти разнообразные выводы, относящиеся к самым различным областям физики, перечислить которые тогда было гораздо труднее, чем сегодня, оправдываются на деле в меру имевшегося к тому времени опыта.

Учение о *механике* Гельмгольц обогатил главным образом своими гидродинамическими и акустическими исследованиями. Пролагающим новые пути [в механике] оказалось его открытие законов вихревых движений (1858). Важнейший из них гласит, что в невязкой жидкости, в которой давление зависит только от плотности, однажды приведенные во вращательное движение частички жидкости должны поддерживать это движение постоянно, совершенно независимо от прочих движений жидкости в пространстве,

* M. Planck. Allgem. Dtsch. Biographie, 1906, 51, 470—472. Перевод Р. Б. Сегалю.

что следовательно, вращающиеся частички представляют собой своего рода индивидуальности с неизменными свойствами. С особенным интересом занимался Гельмгольц изучением специфических процессов, имеющих место на границе раздела двух различных жидкостей, на поверхностях разрыва. Это привело его, с одной стороны, к рассмотрению первого примера волн на свободной поверхности жидкости (1868), а с другой стороны, к очень важной для метеорологии теории волн (1886—1890), в которой он между прочим выполнил замечательное численное сравнение обычных волн на поверхности воды, на границе между водой и воздухом, и волн в воздухе, возникающих в атмосфере на границе между двумя слоями воздуха с различной плотностью. Среди его работ по акустике, значение которых, впрочем, более велико для экспериментальной физики и для физиологии, в отношении математической физики важнейшей является теория колебания воздуха в трубах с открытыми концами (1859), в которой точно удовлетворены граничные условия на концах трубы, учитываемые до него всегда лишь в грубом приближении. Благодаря этому было достигнуто значительно лучшее совпадение вычисленной теоретически высоты звука свистка с найденной экспериментально.

Когда Гельмгольц начал более близко заниматься *электродинамикой*, в Германии противостояли друг другу прежде всего теории Франца Неймана и Вильгельма Вебера, тогда как теория Максвелла, одержавшая победу лишь много позже благодаря работам Генриха Герца, постепенно из Англии распространялась по континенту. Заслуги Гельмгольца в этой области заключаются в том, что он развил теорию электродинамики, включающую в себя в виде частных случаев все ранее известные теории, в том числе теорию Максвелла. Благодаря этому он представил в подлинном свете характерные различия отдельных теорий, знание которых делает возможным выбор между ними. В то время как в этих исследованиях проявилось стремление к наибольшей возможной общности, к наибольшему охвату всех мыслимых еще воззрений, в своих «Фарадеевых лекциях» (1881), намного опередив свое время, Гельмгольц впервые развил очень смелую мысль, впоследствии оказавшуюся чрезвычайно плодотворной, — гипотезу об атомном строении электричества.

Оптикой Гельмгольц занимался главным образом с физиологической и с физико-технической точки зрения, подвергнув точному анализу, с одной стороны, процессы, протекающие в глазу, и, с другой стороны, способности и работоспособность оптических приборов. К математической физике относится его теория дисперсии (рассеяние в зависимости от цвета), которую он построил в связи с принципом резонанса Зелмейера и Кеттелера сначала на чисто механической, а позднее на электродинамической основе.

Сравнительно поздно обратился Гельмгольц к самым сложным из всех законов математической физики — к принципам *термодинамики*, которые он тотчас развил до полной общности и применил прежде всего к гальваническим и химическим процессам. При этом он, в частности, показал, как

электродвижущая сила гальванического элемента в некоторых случаях может быть вычислена теоретическим путем. Широко используя мысль о том, что объяснение всех законов учения о теплоте надо искать в механике, он пришел к изучению циклических систем (1884), т. е. таких тел или их комплексов, в которых совершаются некоторые быстрые, повторяющиеся и поэтому непосредственно не видимые движения, как, например, находящийся в быстром вращении волчок, у которого непосредственно воспринимаются только сравнительно медленные изменения направления его оси и его местонахождения.

Здесь Гельмгольц добрался до проблемы, захватившей его и уже не отпускавшей до конца жизни — вопроса о «принципе наименьшего действия» и его значения для всей физики. Он исследовал различные формулировки этого принципа во всех отношениях — историческом, критическом, он его исправлял и дополнял и таким образом доказал, что принцип имеет значение не только для процессов движения, к которым он первоначально только и относился, но, если ему придать достаточно общую трактовку, для всех известных физических процессов, совершенно так же как и принцип сохранения энергии. Но принцип наименьшего действия имеет еще большее значение, чем принцип энергии, ибо он допускает однозначные заключения о всех особенностях протекания физического процесса во времени, если только точно известны начальное состояние и граничные условия. Этими исследованиями Гельмгольц указал путь к единообразному подходу ко всем силам природы. Осуществление его идей — дело будущего.

ГОТФРИД ВИЛЬГЕЛЬМ ЛЕЙБНИЦ *

К 300-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

(1 июля 1946 г.)

Детальное уяснение того, что может дать Лейбниц человеку нашего времени, представляется задачей столь же трудной, сколь и соблазнительной. Исчерпывающее рассмотрение этой задачи уже потому невыполнимо, что для полного осознания духовного значения этого гениального человека потребовалась бы такая универсальная образованность, которой после него не обладал уже никто из смертных. Тем не менее любая попытка в этом направлении представляет известный интерес, ибо даже одностороннее освещение может явиться вкладом в познание предмета, если только наличествует понимание его ограниченности и если остается открытой возможность для дополнения данного освещения другими, подобно тому как из различных специальных проекций на плоскость можно в конце концов воссоздать трехмерный пластический образ.

Если мы поставим перед собой вопрос, в какой мере жизненный труд Лейбница продолжает оказывать влияние также и на наше время, то мы должны, прежде всего, учесть одно характерное обстоятельство, которое неизменно бросается в глаза, независимо от того, какую сторону его деятельности мы рассматриваем. Лейбниц был специалистом и исследователем в области юриспруденции, истории, теологии, государственного права, математики, естествознания, техники, причем в каждой из этих областей он оставил следы творческой работы, и мы не можем сказать, что какая-то одна из них выступает на первый план больше прочих. Однако некое общее различие между ними все же можно выявить, если распределить их не по отраслям знания, а по тем целям, которые ставятся в пределах каждой отрасли. Чем выше и дальше цель, тем длительнее и мощнее воздействие — вплоть до нашей современности. Среди поистине неизмеримого множества исследований в первую очередь поблекли те, которые были направлены на решение ближайших практических задач, на то, что считалось непосредственно полезным. Реформа календаря, улучшение методов разведения шелковичного червя, изобретение вычислительной машины, химические и алхимические работы — вот те проблемы, если ограничиться самыми выдающимися среди них, которые сегодня уже устарели и в большей или меньшей степени забыты. Напротив, его исчисление бесконечно малых, его принцип наименьшего действия, его общее учение о государстве и праве,

* *M. Planck. Z. Naturforschung, 1946, 1, 298—300. Перевод И. Д. Рожанского.*

его философские идеи, наконец, сохранили свое значение до нашего времени и именно теперь оказались в фокусе всеобщего внимания.

Если попытаться одним кратким словом охарактеризовать тот пункт, в котором Лейбниц оказал наибольшее влияние на современное нам направление мысли, то им, возможно, окажется понятие целостности, все значение которого именно теперь начинает заново по достоинству оцениваться. Понятие это находится с самого начала в центре мыслительной работы Лейбница; оно относится к самому существу его миропонимания и оно вполне соответствует многогранности его практических интересов. Любое переживание, любое исследование, любое оформление созданного побуждает Лейбница всюду искать связи и взаимозависимости; ни один кусочек природы или духовной жизни не рассматривается им в изоляции от других; наоборот, все они находятся у него в согласии и гармонии друг с другом. По этой же причине ни один из них не может быть понят без других в своей закономерности, в каждой отдельной монаде отражается Вселенная. Соответственно этому в мире не существуют резкие линии раздела, каждая граница текуча и изменчива, везде имеются постепенные переходы, и господство верховного принципа непрерывности не знает никаких исключений.

Эта основная установка служит также ключем к пониманию личной позиции Лейбница, которую он занимал перед лицом встававших перед ним проблем практического характера. В столкновениях противоположных точек зрения в хозяйственной, религиозной, политической области он никогда не примыкал односторонне к какой-либо партии. Он обладал способностью понимать также и другую точку зрения, и по этой причине он был незаменим в роли посредника, когда приходилось распутывать сложнейшие клубки обстоятельств, что навлекало на него нападки недругов, обвинявших его в деячестве, тщеславии, даже в бесхарактерности. Эти упреки были, разумеется, несправедливы. Конечно, верно, что он развивал неутомимую деятельность, направленную на духовное и экономическое сближение народов, на стимулирование взаимопонимания, на сглаживание недопониманий и противоречий; сюда относятся, в частности, его попытки объединения различных христианских вероучений, создания всемирного языка, основания научных академий. И если он стремился придерживаться средней линии между догматизмом и свободомыслием, то это отнюдь не было проявлением равнодушного или скептического умонастроения. Никто не обладал более глубоким предрасположением к религиозным переживаниям и никто не находил более резких слов по адресу атеизма, чем автор «Теодицеи». А то, что при всех своих космополитических интересах он обладал ярко выраженным национальным чувством и всеми фибрами своего сердца тяготел к своей немецкой родине, легко доказывается на многих примерах.

Разумеется, этот единственный в своем роде универсализм имел и отрицательную оборотную сторону. Хорошо известно, что стремление осветить предмет всегда со всех сторон, не упуская из виду ни одного его ас-

пекта, оказывает зачастую парализующее действие на волю к сохранению определенного направления. Как однажды выразился Адольф фон Харнак, Лейбницу не хватало силы исключительности, той здоровой односторонности, которая одна только позволяет добиться решающего успеха путем мощного целенаправленного натиска; и с этим несомненно связано то своеобразное обстоятельство, о котором мы уже говорили в начале и которое набросило покров трагизма на внешнюю деятельность этого великого человека. Чем конкретнее была стоявшая перед ним задача, тем меньшим успехом увенчивались его устремления. Ни в политической, ни в религиозной, ни в социальной области ему не удавалось добиться длительного успеха, который соответствовал бы его высоким целям. Для этого он слишком далеко ушел вперед по сравнению со своим временем.

В целом же наиболее явных успехов он добивался не в узких вопросах организационного характера, а в общенаучных, преимущественно философских областях. И всегда при этом на переднем плане его размышлений находился принцип непрерывности, приводивший его к таким постановкам вопросов, которые и сегодня еще продолжают занимать исследовательскую мысль. В одном из важнейших, может быть даже в наиважнейшем вопросе, а именно в вопросе об отношении физического к психическому, он сделал, идя по этому направлению, существеннейший шаг вперед, сохраняющий свое значение также и для нашего времени. А именно, прослеживая пограничную линию, разделяющую обе области, он открыл слабо осознаваемую или подсознательную жизнь души, то, что он назвал *petites perceptions*, процессы, которые еще нельзя причислить к сознательным, но которые лежат на самой границе сознания. В настоящее время огромное практическое значение этих процессов для всех волевых актов признается все в большей степени.

Так как же относятся физические законы к законам психического мира? Чем объяснить, что между протеканием процессов во внешнем мире и законами нашего мышления существует столь далеко идущая согласованность? Ибо ведь величайшей загадкой должно нам с самого начала казаться, каким образом может быть, что мы, люди, обладаем способностью до известной степени предвидеть будущие события как в природе, так и в душевной жизни других людей, и притом тем точнее и полнее, чем точнее и полнее мы знаем другие, находящиеся по соседству в пространстве и во времени события. Часто предлагаемое объяснение, что мы попросту навязываем внешнему миру законы нашего мышления или же, наоборот, приспособляем к нему эти законы, звучит, правда, многообещающе и глубокомысленно, но в дальнейших своих следствиях неизбежно заводит нас в тупик. Потому что любая теория познания, признающая в качестве единственной путеводной линии лишь формальные законы нашего мышления и ограничивающая себя приложением этих законов к данным наших переживаний, не может, в конечном счете, не прийти к безрассудному солипсизму. Это позитивное обстоятельство, капитальное значение которого для философии никогда не может быть переоценено и которое заслуживает все

нового уяснения во всех деталях в противовес непрерывным усилиям противоположного характера. Ибо только исходя из этого обстоятельства можно прийти к правильному пониманию основных проблем теории познания.

Таким образом, простой факт соответствия законов нашего мышления законам природы остается вечно чудесной загадкой, неизменно побуждающей ищущий дух человека прилагать все новые усилия к более наглядному осознанию ее смысла. Позиция, занятая по отношению к этой загадке Лейбницем, была им самим изложена в образной форме в его знаменитом сравнении с двумя синхронно идущими часами.

Как можно понять, что двое различных часов в своем ходе на все времена будут абсолютно точно согласовываться друг с другом? Для этого имеются три возможности: 1) часовые механизмы соединены друг с другом таким образом, что в своем ходе они оказывают друг на друга взаимное воздействие и тем самым регулируют друг друга; 2) часовые механизмы независимы друг от друга, но при них имеется часовой мастер, который следит за их ходом и постоянно его корректирует; 3) часовые механизмы независимы друг от друга и никем не контролируются. Однако они с самого начала так точно сконструированы и изготовлены, что не нуждаются ни в какой корректировке и идут всегда равномерно и синхронно в силу одной лишь внутренней необходимости.

Лейбниц высказывается в пользу третьей из этих возможностей, формулируя тем самым принцип предустановленной гармонии между душой и телом. Согласно этому принципу, все прочие взаимодействия являются кажущимися; у монад нет окна наружу; каждая из них развивается по своим собственным законам, но эти законы с самого начала так устроены, что они согласуются друг с другом. Лежащая в основе этого представления мысль, которая любую причинность относит к началу, естественным образом приводит к постулированию некоего извечно правящего всеобъемлющего разума, божественного Творца, в котором наивысшая мощь познания — абсолютная мудрость — соединена с наивысшей мощью воли — абсолютной справедливостью и добром. И план творения увенчивается основным положением «Теодицеи» — что из всех возможных миров реально существующий мир является наилучшим.

В наше время, когда все труднее становится находить разумный смысл в том направлении, по которому движется человечество, это положение может показаться, в силу его смелости, почти гротескным. Сохранил ли бы его Лейбниц перед лицом современных нам событий — ужасов мировой войны, всеобщего обоюдного недоверия и далеко зашедшей деморализации народов? Мы должны были бы ответить на этот вопрос утвердительно даже в том случае, если бы мы не знали, что ни мрачное опустошение, вызванное тридцатилетней войной, на время которой пришлись первые годы Лейбница, ни последовавшее вслед за ней унижение его родины, не смогли его смутить, поколебав его мировоззрение. Ибо решающим во всем этом является то обстоятельство, что содержание «Теодицеи» не может быть ни под-

тверждено, ни опровергнуто историей человечества. Это содержание не есть результат какого-либо опыта, а скорее образует предпосылку и исходный пункт мировоззрения Лейбница. Согласно последнему, любое кажущееся противоречие, любое страдание, любая несправедливость, которые происходят в мире, должны быть отнесены на счет того, что наш ограниченный человеческий рассудок не способен осмыслить все взаимосвязи, в каких каждое отдельное событие стоит к общему плану творения. Путем разрушения какой-то отдельной части можно иногда способствовать развитию целого; точно так же и местное зло может оказаться важным для улучшения и совершенствования Всеобщего. И нельзя, разумеется, считать чистой случайностью, что «Теодицея» оказалась единственным большим философским трудом Лейбница, который он сам завершил и издал. В других вопросах он в течение всей жизни оставался ищущим и не приходил к окончательному ответу; здесь же, наоборот, он с самого начала чувствовал под собой твердую почву; это была почва принципиального жизнеутверждения, из которой он снова и снова черпал силу и питание во всех своих многочисленных духовных и телесных бедах. И в этом смысле он также служит примером для всех, пришедших после него, и не в последней степени для его Академии.

К 25-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ СО ДНЯ ОТКРЫТИЯ, СДЕЛАННОГО В. ФРИДРИХОМ, П. КНИППИНГОМ и М. ЛАУЭ*

Уважаемые дамы и господа!

Я благодарю господина председателя за то, что он мне разрешил в начале нашего сегодняшнего заседания сказать вам несколько слов. Так как среди вас я, пожалуй, старейший, то я испытываю потребность напомнить вам о том знаменательном дне, который имеет непреходящее значение как для нашего общества, так и для физической науки. Вчера исполнилось ровно 25 лет с того дня, как г-н Зоммерфельд вручил Байеровской академии наук в Мюнхене работу Вальтера Фридриха, Пауля Книппинга и Макса фон Лауэ, называвшуюся «Об интерференционных явлениях в рентгеновских лучах». Работа состояла из двух частей: теоретической, выполненной Лауэ, и экспериментальной, выполненной Фридрихом и Книппингом. В первой части рассматривалась дифракция падающего на пространственную решетку периодического излучения, тогда как во второй части измерялись фотографическим методом направление и интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего сквозь кристалл и претерпевшего на нем дифракцию. Сравнение наблюдений с теорией дало уже давно искомое окончательное доказательство волновой природы рентгеновских лучей как для излучения, выходящего из кристалла, так и для первичного излучения, падающего на кристалл. Тем самым был сделан первый решающий шаг, продвинувший исследование рентгеновских лучей с места, достигнутого самим Рентгеном благодаря его великому открытию в 1895 г.

Вновь открытое явление не могло не привлечь к себе пристального внимания в физическом мире. И три автора, полностью сознавая значение своего успеха, с удвоенной энергией принялись за продолжение своей работы, чтобы уже достигнутое развивать дальше, каждый на свой манер. Так, г-н Лауэ с тех пор в многочисленных работах довел теорию пространственной решетки кристалла до высокой степени совершенства и еще сегодня посвящает себя этой задаче в новом Институте физики императора Вильгельма. В то же время г-н Фридрих, распространивший свои экспериментальные исследования также в сторону биологических наук, был призван к руководству Институтом радиационных исследований при медицинском факультете университета. Пауль Книппинг также продолжал напряженно работать и,

* *M. Planck. Verhand. Dtsch. phys. Ges., 1937, 18, 77—80.* Доклад на совместном заседании Берлинского физического общества и Германского общества технической физики 9 июня 1937 г. Перевод Р. Б. Сегалю.

после преодоления многих трудностей, принял на себя руководство созданным им Институтом рентгеновской физики и рентгеновской техники при Технической высшей школе в Дармштадте, но погиб в результате трагического случая, автомобильной катастрофы, в ноябре 1935 г. Славная память о нем сохранится в истории науки.

Какую роль играло это открытие в дальнейшем, как оно приобрело основополагающее значение не только в теории рентгеновских лучей, но также и для атомной физики, для химии, для минералогии, не говоря уже о его влиянии на технику и промышленность, — от описания всего этого вы меня освободите. Тем более, что я вижу здесь перед собой г-на Дебая и г-на Шеррера, и еще многих других физиков, которые смогли бы сделать это гораздо лучше, чем я, поскольку они ведь сами принимали весьма значительное участие в дальнейшем развитии этого открытия. Но некоторые личные воспоминания, относящиеся к тому времени, разрешите мне здесь привести.

Уже за несколько недель до опубликования г-н Лауэ писал мне о сделанной поразительной находке и непосредственно перед ним прислал мне еще почтовую открытку. На открытке было изображено, как мастер Рентген, со скептическим видом и сомнением на лице, сидит перед прибором, который впервые должен открыть нечто, далеко выходящее за пределы уже ему известного.

Через несколько дней после представления работы в Мюнхенскую академию г-н Лауэ пустился в путь, чтобы также и здесь, в Берлине, сообщить Физическому обществу о своем открытии. Это произошло 14 июня 1912 г., здесь, в этом зале, на этом месте. Председательствовал г-н Рубенс. Все мы были охвачены большим напряжением. Мне еще ясно вспоминаются подробности происходившего. Когда г-н Лауэ после теоретического введения показал первые снимки, представляющие прохождение пучка лучей через сравнительно произвольно ориентированный кусок триклинного медного купороса — на фотографической пластинке возле центрального места прохождения первичных лучей виднелось несколько маленьких странных пятен, — то слушатели смотрели на фотографию на доске напряженно и выжидательно, но все же, пожалуй, это их не так уж убедило. Но вот показалась фигура 5, первая типичная лауэграмма, соответствующая точной ориентации кристалла по отношению к направлению первичных лучей, с ее регулярно и аккуратно, на различных расстояниях от центра расположенными интерференционными точками, и раздалось всеобщее, лишь едва приглушенное «Ах!». Каждый из нас почувствовал, что здесь совершилось большое событие, что здесь в непроницаемой до сих пор стене в первый раз пробита брешь, ведущая от спрятанной в темноте мучительной тайны к свету нового познания и открывающая вид на широкие многообещающие дали.

Эта прекрасная 25 лет тому назад опубликованная работа является, пожалуй, одним из наиболее впечатляющих примеров плодотворности образцового совместного действия теории и эксперимента. Как ни остроумны и все же фантастичны были теоретические построения Лауэ, давшие

первый толчок к постановке опыта, но потребовалось еще большое экспериментальное мастерство Фридриха и Книппинга, чтобы эти теоретические соображения претворить в действительность.

Теория и эксперимент — они взаимосвязаны, одно без другого остается неплодотворным. К ним можно с полным правом отнести известные слова Канта и сказать: теория без эксперимента пуста, эксперимент без теории слеп. Поэтому и теория и эксперимент в равной мере настоятельно требуют подобающего им внимания.

Можно с большим удовлетворением констатировать, что как раз для нашей современной физики характерна тесная взаимосвязь теории с экспериментом, именно ей в первую очередь обязаны мы огромными успехами последнего десятилетия. Поэтому тот, кто не способен оценить кропотливый труд современной атомной теории и ставит ей в укор ее абстрактность и математическую сложность, от которых можно было бы избавиться, если вернуться к примитивным, более удобным в работе представлениям классической эпохи, — тот доказывает лишь, что ему остается чуждым более глубокое понимание сущности проблем, которые приходится решать современной физике. Пожалуй, сегодняшняя теория трудна и неудобна, но эти неприятные ее свойства ни в какой мере не придуманы теоретиками для того, чтобы иметь больше возможностей афишировать их искусство математической акробатики. Эти неприятные свойства теории неизбежно появились после многочисленных тщетных попыток как последний, в какой-то мере отчаянный выход из дебрей загадок и кажущихся противоречий, которые как раз экспериментальное исследование и задало решать теоретикам. Что этот выход на самом деле ведет на волю, уже доказано новыми опытами достаточно хорошо. Можно утверждать, что еще никогда раньше теоретическая физика не была ближе к действительности, чем в настоящее время. Конечно, в ней еще отнюдь не сказано последнее слово, но все же можно с уверенностью говорить, что она находится на правильном пути.

Наше физическое общество также уже внесло в эту теорию свои весьма ценные вклады, пусть даже еще многие другие остаются за вами. В этой работе во все времена ярким примером для вас будет труд Фридриха, Книппинга и Лауэ, выполненный 25 лет тому назад.

ВОСПОМИНАНИЯ *

Многоуважаемые дамы и господа!

Если я хочу на несколько минут задержать ваше внимание, чтобы поделиться некоторыми личными воспоминаниями, то я исхожу не из того, что смогу рассказать нечто особенно интересное. Принять приглашение председательствующего меня побудила определенная обязанность выразить сегодня все чувство привязанности и благодарности к нашему обществу, которое мне, как представителю старшего из здравствующих поколений, ближе всего. Так как у меня нет особых записей, буду говорить по памяти.

Сорок шесть лет назад, весной 1889 г., я приехал в Берлин в качестве экстраординарного профессора на место Густава Кирхгофа. Мне было тогда 30 лет и я, конечно, числился среди молодых. Естественно, я сразу вступил в общество, правление которого состояло из людей, имена которых сверкали как звезды на физическом небосводе. Узнать их лично было не так просто, так как у них не было обыкновения посещать заседания. Только раз в году появлялась возможность духовного общения; это было в январе в день празднования годовщины общества на традиционной трапезе...

За столом один из членов правления держал гладкую речь о задачах и достижениях общества; слушали мы с благоговением и доверием. Умственную вершину общества представляли тогда основатель Физико-технического института Вернер Сименс и его первый директор Герман Гельмгольц. Последний был в то время председателем физического общества. То, что мне тогда удалось ближе познакомиться с этим человеком, которого я уже давно уважал, познакомившись с его трудами, было для меня событием огромного значения. До сих пор я вижу в этом одно из обстоятельств, больше всего обогативших мою жизнь. Во всей его личности, в неподкупности суждений, в простоте нрава олицетворялись достоинство и правдивость его науки. К этому присовокуплялась его человеческая доброта, которая глубоко запала мне в душу. Когда в разговоре он окидывал меня своим спокойным и настойчиво испытующим, но доброжелательным по существу взглядом, я проникался чувством неограниченной преданности, и мог ему доверить без остатка все, что у меня лежало на сердце. При этом я был абсолютно уверен, что в нем пайду справедливого и снисходительного судью, и слова признания или похвалы с его стороны радовали меня больше любого

* *M. Planck. Naturwissenschaften, 1946, 33, 230—235.* Речь, произнесенная на торжественном заседании по поводу празднования 90-летия Берлинского физического общества. Перевод А. М. Френка.

успеха. Несколько раз мне это случалось, и я преданно сохраняю в памяти каждое такое переживание как незабываемое сокровище всей моей жизни.

Во многих отношениях полной противоположностью ему был Август Кундт, преемник Гельмгольца по руководству Физическим институтом, в то время сопредседатель общества. Страстный, темпераментный, блистающий остроумием и интеллектом, он оказывал на своих сотрудников и учеников пленяющее действие, воодушевляя их на занятия физикой. Он привел с собой из Страсбурга некоторых своих ассистентов — Блазиуса, Аронса, Рубенса, которые относились к нему искренне и уважительно как к отцу и с которыми он общался в тоне настоящего товарищества, не придавая значения приличествующему авторитету. После окончания заседаний он с удовольствием предавался непринужденной болтовне с молодыми людьми за кружкой пива, в том числе и о физических проблемах. Кундт был натурой фарадеевского типа, он охотно искал новые эффекты. Так, например, он проверил, будет ли зависеть вес кристалла от того, расположена ли его оптическая ось вертикально или горизонтально, имеет ли физический смысл абсолютная величина потенциала. Конечно, подобные измерения проводились без шума, лишь ближайшее окружение догадывалось о них.

Почетным председателем общества был Эмиль Дюбуа-Реймон, авторитетная личность, корректная, критическая, с ясно выраженными мыслями и выдающимся ораторским мастерством. С ним нельзя было говорить запросто, так как он с трудом терпел возражения. Механистическая теория, с законом сохранения энергии в вершине, была для него последним и окончательным камнем здания теоретической физики. Особенное значение имела его борьба с тогда уже зашевелившимися неовиталистами, которых он припирали к стенке всей силой своей элегантной и остроумной диалектики.

Был здесь и Вильгельм Бецольд, живая и тонко мыслящая голова, по долгу службы — метеоролог, так как был приглашен из Мюнхена в Берлин для организации прусской службы погоды, но в сердце преданный физике, к которой питал своего рода несчастную любовь. В Мюнхене по-настоящему проявиться ему не давал Бец, а в Берлине он мог уделить любимой науке лишь сравнительно небольшое свободное время. В определенном смысле его можно считать предшественником Генриха Герца, так как уже за несколько лет до него он столкнулся с определенными колебательными явлениями в искровом разряде. Он был очень горд, когда Герц во втором томе своего собрания сочинений («О распространении электрической силы») в качестве своего рода возмещения полностью опубликовал ранее ему неизвестную работу Бецольда «Исследования электрических разрядов».

Наконец, я должен назвать еще Адольфа Паальцова, физика в технической школе в Шарлоттенбурге, самородного экспериментатора и истого берлинца. Ко мне он относился очень дружественно, но я не мог избавиться от чувства, что меня он считал чем-то лишним. Вы должны помнить, что я тогда был ни много ни мало как единственным теоретиком, до некоторой степени физиком *sui generis*, что делало мое положение не совсем легким. Я ясно также чувствовал, что молодые господа ассистенты встречают меня

с подчеркнутой сдержанностью. Однако со временем произошло сближение, а с одним из них — Генрихом Рубенсом — я потом был связан сердечной дружбой в продолжение многих лет, вплоть до его безвременной кончины.

Заседания физического общества в то время происходили в маленьком зале библиотеки. В конце длинного узкого стола сидел председательствующий, около него на деревянной подставке находилась маленькая черная доска, которую докладчик очень быстро исписывал. Проекционных приборов, конечно, не было. Свой первый доклад о разности потенциалов двух электролитов я прочитал весной 1890 г. Тогда Нернст выдвинул свою основополагающую теорию о возбуждении электричества в электролитах, а я вывел из этой теории для разности потенциалов формулу, которая хорошо передавала имеющиеся измерения. А после того как коллега Нернст в дружеском письме из Геттингена сообщил мне результаты новых измерений, и оказалось, что они тоже хорошо укладываются в мою формулу, я уверовал в свое дело и надеялся этим докладом произвести в обществе хорошее впечатление. Но на самом деле произошло другое. В тот вечер председательствовал Дюбуа-Реймон. После того как я, исписав доску, закончил доклад, никто не изъявил желания выступить в дискуссии. Тогда председатель сам сделал несколько замечаний, которые фактически означали довольно острую критику. Совпадение измеренных и вычисленных значений вполне может быть случайным, ибо основания всей этой теории казались ему очень сомнительными. Представление о том, что, например, в растворе поваренной соли свободно перемещаются атомы натрия, особенно неприемлемо для любого мало-мальски понимающего в химии. И вообще так называемое осмотическое давление, которое в концентрированном растворе измеряется несколькими атмосферами, должно фактически взорвать любую пробирку. Единственное, что ему в теории явно нравилось, было то обстоятельство, что разность потенциалов между электролитом и чистой водой оказывалась бесконечно большой. В собственных опытах ему не удалось найти для этой разности потенциалов определенного значения, она оказывалась тем больше, чем чище была использованная вода. Это был холодный душ на мое горячее воодушевление. Домой я возвращался немного расстроенным, но вскоре утешился мыслью, что хорошая теория пробьет себе дорогу и без умелой пропаганды. Конечно, так случилось и с этой теорией, но для Берлина понадобилось еще несколько лет, ибо здесь вновь поднимающаяся физическая химия не имела настоящего представителя. Ландольт был уже слишком стар и единственным работоспособным физико-химиком был приват-доцент Ганс Ян, с которым я поддерживал близкие отношения.

Интересы работавших в институте физиков концентрировались на чистой физике, которая тогда под влиянием открытий Герца переживала великие дни. Каждый физик высказывал о них свою точку зрения. О Гельмгольце говорили, что он из-за них не спал целую ночь. Насколько это правда, не знаю. Враг теории Паальцов, наоборот, выражался скептически: «Эти крохотные искорки, которые нужно искать лупой, совершенно мне не imponируют. Все это уже есть у Риса». Берлинский физик Петер Теофил

Рис написал многотомную работу о статическом электричестве, в которой рассматривались различные виды искрового разряда; работа Риса в то время считалась окончательным итогом всех опытов в этой области. Наиболее сильное впечатление о фундаментальном значении открытых Герцем явлений я лично получил от демонстрации, которую Аронс предложил нам тут, за этим столом: стоячие волны вдоль двух проводов системы Лехера, расположенных в трубке, из которой был выкачан воздух. Узлы и пучности были очень хорошо видны в темноте. Каждый раз когда позже мне приходилось иметь дело со стоячими волнами, эта картина вновь всплывала в памяти. В середине этой живой и вдохновляющей картины развития вдруг вторгся черный год немецкой физики, 1894, который был особенно роковым для нашего общества. 1 января во цвете лет умер Генрих Герц. С этого места я произнес речь, посвященную его памяти. Напротив меня сидел председательствующий — Гельмгольц. 21 мая умер Август Кундт, который еще задолго до этого, страдая сердцем, предчувствовал свою смерть. «Планк, — сказал он мне как-то, — я не доживу до старости». 8 сентября вырвало из наших рядов человека, бывшего вершиной немецкой науки, достойно представлявшего наше общество и вместе с тем бывшего одним из последних представителей классической физики, Германа Гельмгольца. В тот день наше общество понесло самую тяжелую потерю в своей истории. Это проявилось сразу же внешне в том, что 50-летний юбилей, который должен был праздноваться в январе 1895 г., был перенесен на целый год, так как ни Физический, ни Физико-технический институты не имели руководителей. Прошло много времени, пока в лице Эмиля Варбурга был найден новый директор, а в лице Фридриха Кольрауша — новый президент. В промежутке в физическом обществе предусмотрительно и достойно председательствовал Вильгельм Бецольд. Под его руководством 4 января 1896 г. началось празднование 50-летия общества. Это был красивый, впечатляющий незабываемый для всех его участников праздник, о котором уже упоминал Шеель. И гвоздем праздника были первые рентгеновские снимки, полученные прямо из Вюрцбурга за несколько дней до того, как Рентген прочитал там в физико-медицинском обществе свой знаменитый доклад, возбуждавший по понятным причинам всеобщее удивление. Сразу возник спор: волны или частицы? Лишь 16 лет спустя вопрос был полностью разъяснен открытием Лауэ.

С тех пор наше общество развивалось видимым образом. Но на этом хочу закончить свою болтовню и не буду вдаваться в дальнейшие подробности, ибо вызванное новыми исследованиями и их представителями движение слишком близко еще соприкасается с современностью, чтоб его можно было правильно оценить со всех сторон. Но одно можно утверждать уже сегодня со всей уверенностью: когда через десять лет наше общество будет праздновать свое столетие, докладчик сможет указать на членов нашего общества, значение которых для физики и физической химии сравнимо даже со значением Гельмгольца, и неумирающие научные заслуги которых распространяют свой блеск и на наше общество...

ДВАДЦАТЬ ЛЕТ РАБОТЫ НАД ФИЗИЧЕСКОЙ КАРТИНОЙ МИРА *

I

Многоуважаемые дамы и господа!

Этой зимой исполнилось двадцать лет с того дня, как я имел честь и удовольствие здесь, в Лейдене, говорить о единстве физической картины мира. Тогда я был здесь по приглашению, полученному от студенческого корпуса естественного факультета университета и энергично поддержанному письмом моего коллеги Гендрика Антона Лоренца. В своем гостеприимном доме Лоренц приготовил мне дружеский прием, и при этом я впервые имел возможность почувствовать все обаяние его личности. Это превратило мое тогдашнее посещение Лейдена в одно из больших событий моей жизни и вызвало во мне чувство благодарности, которое я с тех пор верно храню как бесценное сокровище.

И так как мне сегодня, благодаря любезности моих коллег, снова суждено выступать перед вами с докладом на ту же самую тему, то я не могу удержаться от чувства глубокой печали, охватывающего меня при воспоминании о том времени. Среди нас нет уже пользовавшегося всеобщим уважением мастера, нет уже Каммерлинга Оннеса, нет и еще многих других, тогда здесь присутствовавших. Но наука не останавливается из-за отдельных личностей; даже самый деятельный и плодовитый исследователь должен в конце концов начатую им работу когда-то передать более юным для ее продолжения, и у каждого из них есть обязанность в меру своих сил сотрудничать в этой работе.

Так и я хотел бы сегодня попытаться рассказать о том, как развивалась с тех пор физическая картина мира, хотя при этом я хорошо понимаю, что мое представление еще гораздо меньше может претендовать на полноту и совершенство, чем тогда, двадцать лет тому назад. Но мне приходится, пожалуй, в какой-то мере утешаться мыслью, что с тех пор задача стала несравненно труднее. Ибо с тех пор возникли проблемы, посягающие на все наше физическое мышление сильнее, чем, по-видимому, когда-либо считалось возможным. Поэтому мне представляется желательным, ясности ради, начать свой доклад издалека, даже рискуя тем, что придется говорить о давно известном. Вследствие этого многих частностей, которые сами по себе стоили бы внимания, мы в дальнейшем упоминать не будем,

* *M. Planck. Physica, 1929, 9, 193—222.* Доклад, прочитанный Максом Планком 18 февраля 1929 г. в Физическом институте Лейденского университета. Перевод Р. Б.Сегалю.

ибо я не могу позволить себе слишком долго злоупотреблять вашим временем и вниманием.

Во всяком случае я буду вам благодарен за критическое обсуждение моего выступления. То, что можно сочетать самую острую объективную критику с подлинно благожелательным отношением к личности, — яркий пример этого показал нам сам Лоренц.

II

Построение физической науки происходит на основе измерений, и так как каждое измерение связано с чувственным восприятием, то все понятия физики берутся из мира ощущений. Поэтому также каждый физический закон в принципе относится к событиям из мира ощущений. Учитывая это обстоятельство, многие естествоиспытатели и философы склоняются к представлению, что физика в конечном счете вообще должна иметь дело только с миром ощущений, а именно, естественно, с миром ощущений человека, что, следовательно, например, так называемый «предмет» в физическом отношении является не чем иным, как комплексом разнообразных взаимосвязанных чувственных ощущений. Следует всегда подчеркивать, что подобное представление никогда не может быть опровергнуто чисто логическим путем. Ибо одна логика сама по себе не в состоянии вывести кого-либо за пределы мира ощущений; она не может принудить его к тому, чтобы признать независимое от него существование других людей.

Но в физике, как и в любой другой науке, царствует не только логика, но и разум. Не все то, что не содержит логических противоречий, также и разумно. И разум нам говорит, что когда мы к так называемому предмету поворачиваемся спиной и удаляемся от него, то все же что-то от него остается. Он говорит нам далее, что отдельный человек, что все человечество вместе со всем своим миром ощущений, даже вместе со всей нашей планетой означают лишь крошечное ничто в великой возвышенной природе, законы которой не определяются тем, что происходит в маленьком человеческом мозгу, но существовали еще до того, как вообще жизнь появилась на Земле, и будут существовать и впредь, если даже когда-либо последний физик вследствие этих законов исчезнет.

Благодаря таким рассуждениям, а не благодаря логическим заключениям мы вынуждены принять, что за миром ощущений есть еще другой, реальный мир, ведущий свое самостоятельное, от людей не зависящее существование. Мир, который мы никогда, конечно, не могли бы воспринимать непосредственно, но всегда только посредством ощущений, посредством некоторых знаков, которые он нам передает. Точно так же, как если бы мы могли рассматривать некоторый интересующий нас предмет только через очки, оптические свойства которых нам совершенно неизвестны.

Кто не желает следовать за этим ходом мыслей и во введении принципиально непознаваемого реального мира видит непреодолимую трудность, пусть вспомнит, что дело обстоит совершенно по-разному, в зависимости от того, имеется ли уже готовая существующая физическая теория, содержание которой можно точно анализировать и при этом всякий раз устанавливать, что для ее формулировки понятий мира ощущений вполне достаточно, или же перед нами стоит задача впервые построить физическую теорию по некоторому числу отдельных имеющихся измерений. Каждая страница истории физики нам показывает, что эта вторая, несравненно более трудная, задача решалась всегда только на основе допущения реального, от человеческих чувств не зависящего мира. И не приходится сомневаться в том, что так же будет и в дальнейшем.

К обоим эти мирам, миру ощущений и реальному миру, надо добавить еще и третий мир, который следует отличать от двух предыдущих: мир физической науки, или физическую картину мира. Этот мир, в противоположность обоим предыдущим, есть сознательное, служащее определенной цели творение человеческого духа и, как таковое, он переменчив и подвержен известному развитию. Задачу построения физической картины мира можно формулировать двояко, в зависимости от того, связывать ли картину мира с реальным миром или с миром ощущений. В первом случае задача заключается в том, чтобы реальный мир по возможности полнее познать, во втором — в том, чтобы мир ощущений по возможности проще описать. Было бы бесполезно пытаться сделать выбор между обеими этими формулировками. Напротив, каждая из них, взятая в отдельности, сама по себе, односторонняя и неудовлетворительная. Ибо, с одной стороны, непосредственное познание реального мира вообще невозможно, а, с другой стороны, на вопрос о том, какое описание нескольких взаимосвязанных чувственных ощущений является простейшим, вовсе нельзя, в принципе, ответить. В ходе развития физики неоднократно случалось, что из двух различных описаний то, которое длительное время считалось более сложным, позднее оказывалось более простым.

Главное состоит в том, что обе названные формулировки задачи не только практически не противоречат друг другу, но, наоборот, замечательным образом дополняют друг друга. Первая содействует тому, чтобы пробирающаяся вперед наощупь фантазия исследователя опиралась на совершенно необходимые для его работы плодотворные идеи, вторая — крепко удерживает его на надежной почве фактов. Этому обстоятельству соответствует также и то, что отдельные физики, в зависимости от того, склонны ли они больше к метафизическому или к позитивистскому направлению мысли, в своей работе, посвященной физической картине мира, придерживаются больше той либо другой точки зрения.

Но кроме метафизиков и позитивистов имеется еще одна, третья, группа работающих над физической картиной мира. Она характеризуется тем, что ее главные интересы не обращены ни на соотношения реального мира, ни на соотношения мира ощущений, но посвящены, скорее,

внутренней замкнутости и логическому построению физической картины мира. Это — аксиоматики. Их деятельность также полезна и необходима. Но здесь дремлет опасная угроза односторонности, заключающаяся в том, что физическая картина мира утрачивает свое значение и вырождается в бессодержательный формализм. Ибо если взаимосвязь с действительностью расторгнута, то физический закон оказывается уже больше не соотношением между величинами, которые изучаются все независимо друг от друга, а определением, посредством которого одна из этих величин приводится к другим. Такое превращение потому особенно соблазнительно, что физическая величина определяется намного точнее посредством уравнения, чем путем измерения; но оно имеет в своей основе отрицание самостоятельного значения величины, причем дело еще сильно осложняется тем, что при сохранении наименования величины легко возникает повод к неясностям и недоразумениям.

Так мы видим, как одновременно с разных сторон, согласно различным точкам зрения, ведется работа по созданию физической картины мира, всегда направленная к одной цели — с помощью законов связать процессы мира ощущений друг с другом и с процессами реального мира. Разумеется, в различные эпохи исторического развития на передний план выступает то одно, то другое направление. Во времена, когда физическая картина мира имеет более стабильный характер, когда считается, что понимание реального мира уже сравнительно недалеко, как это было во второй половине предыдущего столетия, большее значение получает метафизическое направление. Напротив, в другие времена, времена изменчивости и неуверенности, как те, что мы сейчас переживаем, больше на передний план выступает позитивизм, так как в такое время скрупулезный исследователь скорее склонен к тому, чтобы отойти к единственным твердым отправным пунктам — процессам в мире ощущений.

Теперь, если мы обзираем различные изменяющиеся со временем и сменяющие друг друга формы физической картины мира в их исторической последовательности и ищем характеристические признаки изменения, то в глаза прежде всего бросаются два факта. Во-первых, можно установить, что при всех преобразованиях картины мира, рассматриваемой в целом, речь идет не о ритмическом качании туда и обратно, но о совершенно определенном направлении более или менее постоянного поступательного развития, обозначаемого тем, что содержание нашего мира ощущений все более обогащается, наши знания о нем все более углубляются, наше господство над ним все более укрепляется. Разительнее всего это видно на практических результатах физической науки. То, что мы сегодня можем видеть и слышать на значительно больших расстояниях, что мы сегодня распоряжаемся значительно большими силами и скоростями, чем предшествовавшее поколение, — этого не может оспаривать даже самый сердитый скептик. И столь же мало можно сомневаться в том, что эти успехи означают прочное увеличение нашего по-

знания, которое в последующие времена не будет рассматриваться как нечто ошибочное, от чего надо отказаться.

И, во-вторых, в высшей степени примечательно следующее. Хотя причиной для всякого улучшения и упрощения физической картины мира всегда является новое наблюдение, т. е. процесс в мире ощущений, однако физическая картина мира по своей структуре при этом все больше удаляется от мира ощущений, все больше лишается она своего наглядного первоначально совсем антропоморфно окрашенного характера. Чувственные ощущения исключаются из нее во все возрастающей мере — напомним только о физической оптике, в которой о человеческом глазе уже вовсе нет речи. Тем самым сущность физической картины мира все больше абстрагируется, причем чисто формальные математические операции начинают играть все более значительную роль, а качественное различие все более сводится к количественному различию.

Если связать этот второй факт с ранее названным первым, т. е. с постоянным усовершенствованием физической картины мира в смысле ее значения для мира ощущений, то для этого поразительного и на первый взгляд кажущегося прямо-таки парадоксальным явления имеется, по моему мнению, только одно разумное объяснение. Оно заключается в том, что происходящий одновременно с дальнейшим усовершенствованием физической картины мира дальнейший ее отход от мира ощущений означает не что иное, как дальнейшее приближение к реальному миру. О логическом обосновании этого мнения не может быть и речи, так как существование реального мира нельзя доказать чисто рассудочным путем. Но столь же невозможно, опираясь на логику, опровергнуть его существование. Решение этого вопроса является скорее делом разумного восприятия мира. И остается справедливой старая истина, что то мировоззрение лучше, которое приносит самые богатые плоды. Физика составляла бы исключение из всех наук, если бы в ней также не оказывался справедливым закон, что самые ценные, самые многозначительные результаты исследования достигаются всегда только на пути к принципиально недостижимой цели познания реальной действительности.

III

Как же изменилась физическая картина мира за последние двадцать лет? Каждый из нас знает, что произошедшая в ней за это время перемена принадлежит к самым глубоким из тех, которые имели место когда-либо в истории развития науки, и что процесс преобразования и в настоящее время еще полностью не закончен. Но все же кажется, что уже сегодня из общего потока развития выкристаллизовываются некоторые характерные формы структуры новой картины мира. И стоит потрудиться, чтобы отважиться на попытку ее описания, хотя бы и для того только, чтобы побудить и других к такого рода попыткам.

Если мы сравниваем старую и новую картину мира, то прежде всего легко обнаружить дальнейшее значительное продвижение в направлении приведения всех качественных различий к количественным различиям. Так оказывается, например, что пестрое многообразие химических явлений полностью приводится к численным и пространственным соотношениям. По сегодняшним представлениям существуют вообще всего два первоначала: положительное электричество и отрицательное электричество. Оба состоят исключительно из крошечных частичек с противоположными равными зарядами: положительная частичка называется протоном, отрицательная — электроном. Каждый электрически нейтральный химический атом состоит из некоторого числа протонов, крепко связанных друг с другом, и такого же числа электронов, часть из которых крепко связана с протонами и совместно с ними образует ядро атома, тогда как остальные электроны вращаются вокруг ядра.

Так, самый маленький атом, атом водорода, состоит из одного-единственного протона, являющегося ядром, и одного электрона, вращающегося вокруг ядра, а самый большой атом, урана, из 238 протонов и такого же числа электронов, из которых лишь 92 вращаются вокруг ядра, тогда как остальные удерживаются в ядре. Между ними расположены все другие элементы, [содержащие протоны и электроны] во всех возможных сочетаниях. Химическая природа элемента определяется не общим числом его протонов и соответственно электронов, а числом подвижных электронов, которое определяет порядковое число элемента.

Не говоря об этом значительном прогрессе, фактически являющемся всего лишь успешным осуществлением мысли уже столетней давности, в сегодняшней картине мира бросаются в глаза две совершенно новые идеи, благодаря которым она отличается от прежней: это принцип относительности и принцип квантования. По существу именно обе эти идеи придают новой картине мира характерные черты, отличающие ее от более старой. То, что они возникли в науке почти одновременно, надо рассматривать в некотором смысле как случайность. Ибо как по своему содержанию, так и по всему их практическому воздействию на структуру физической картины мира они совершенно никак не связаны друг с другом.

Теория относительности, которая, как сначала казалось, создавала некоторую путаницу в представлениях о пространстве и времени, в конце концов явилась фактически завершением и венцом здания классической физики. Говоря об основном содержании частной теории относительности образно в нескольких словах, его можно, по-видимому, охарактеризовать как слияние пространства и времени в одно единое понятие. Это слияние происходит не так, как если бы пространство и время были совершенно однородными, но примерно так, как реальное число соединяется с мнимым числом в единое понятие комплексного числа. Рассматриваемый с такой точки зрения труд Эйнштейна для физики означает то же самое, что в прошлом столетии совершил Гаусс для математики. И если бы мы захотели еще продолжить сравнение, то могли бы сказать, что переход от частной

теории относительности к общей означает в физике нечто подобное тому, что в математике означает переход от линейных функций к общей теории функций.

Если это сравнение, как и всякое другое, несколько хромает, то все же оно дает правильное представление о том факте, что введение теории относительности в физическую картину мира означает один из важнейших шагов к ее унификации и усовершенствованию. Это видно по тем следствиям, которые вытекают из теории относительности. Здесь прежде всего имеются в виду слияние импульса и энергии, сведение понятия массы к понятию энергии, отождествление массы инертной и массы тяготеющей, приведение закона тяготения к геометрии Римана.

Как ни кратки эти положения, их содержание необозримо богато. Значение их распространяется на все процессы, протекающие как в малом, так и в большом масштабе, начиная от радиоактивных атомов, излучающих волны и частицы, и кончая движениями небесных тел, удаленных от нас на миллионы световых лет.

Об окончательном завершении теории относительности сегодня, конечно, говорить еще не приходится. Здесь все-таки можно ожидать еще сюрпризов, если подумать, что проблема слияния электродинамики с механикой пока еще ждет своего окончательного решения. Также и космологические следствия из теории относительности кажутся еще не вполне ясными, хотя бы уже потому, что здесь все зависит от остающегося еще открытым вопроса, имеет ли находящаяся в мировом пространстве материя конечную плотность или нет. Но как бы в дальнейшем эти вопросы ни были решены, это ни в какой мере не изменит того факта, что благодаря принципу относительности классическая теория была поднята на высшую ступень своего совершенства и ее физическая картина мира также и в формальном отношении достигла в высшей степени удовлетворительного выражения.

Это обстоятельство, так же как и ссылку на имеющиеся в наличии многочисленные, соответствующие всем уровням образования читателя описания теории относительности, можно будет считать, как я надеюсь, достаточным основанием для того, чтобы мне здесь дольше не задерживаться на ее рассмотрении.

IV

В изображаемую до сих пор гармоническую картину мира, которая, казалось, почти идеальным образом удовлетворяла стоящей перед ней задаче, внезапно в новом ярком свете вошла квантовая гипотеза. Если также и здесь мы попытаемся выразить несколькими словами суть характерной для этой гипотезы идеи, то следовало бы назвать новую универсальную постоянную — элементарный квант действия. Эта постоянная — новый таинственный вестник из реального мира. Она все снова и снова давала о себе знать при самых разнообразных измерениях и все настой-

чивее претендовала на свое собственное место. Но, с другой стороны, эта постоянная все же столь плохо укладывалась в рамки имевшейся к тому времени физической картины мира, что в конце концов эти слишком узкие рамки оказались ею взорваны.

Было время, когда даже полное крушение классической физики не казалось невозможным. Все же постепенно выяснилось, что было само собою разумеющимся для каждого, кто верит в непрерывный прогресс науки, что также и здесь в конечном счете дело заключалось не в разрушении, а, конечно, в довольно глубоком преобразовании, а именно в обобщении. Ибо если предположить квант действия бесконечно малым, то квантовая физика переходит в классическую физику. Но также и в общем случае основные камни здания классической физики оказались не только непоколебимыми, но благодаря присоединению новых возникших идей они даже еще выиграли в прочности и внешнем виде. Поэтому желательно, чтобы мы прежде всего занялись их рассмотрением.

Прежде всего надо назвать собственно строительные камни здания: универсальные постоянные, как гравитационную постоянную, скорость света, массу и заряд электрона и протона, — пожалуй, наиболее явные знаки реального мира, перенесшие свое значение без изменений в новую картину мира. Затем следует назвать великие принципы сохранения энергии и импульса, которые, хотя и подвергались некоторое время серьезным сомнениям, все же победоносно удержались во всех своих деталях. Причем снова, что заслуживает быть особо подчеркнутым, стало отчетливо ясно, что законы сохранения ни в коей мере не представляют собой одни только голые определения, как это хотели бы считать многие аксиоматики. Затем — начала термодинамики, в особенности второе начало, которое вследствие введения абсолютного значения энтропии смогло получить даже еще более строгую трактовку, чем в классической физике. И, наконец, принцип относительности, который также и в новой области — квантовой физике — оказался надежным и красноречивым проводником.

Но в таком случае надо попытаться ответить на вопрос: если все эти основы классической физики остаются ненарушенными, что же тогда изменилось в новой физике? Ответ можно найти довольно легко, если рассмотреть несколько подробнее, что же представляет собой элементарный квант действия. Он обозначает эквивалентность между энергией и частотой: $E = h\nu$. Именно эта эквивалентность совершенно непонятным образом противостоит классической теории. Прежде всего уже потому, что энергия и частота имеют различные размерности. Ибо энергия есть величина динамическая, а частота — кинематическая. И все же это обстоятельство не является решающим, ибо если посредством квантового постулата динамика оказывается непосредственно связанной с кинематикой, причем единица энергии, а с нею и единица массы приводятся к единицам длины и времени, то само по себе это не образует никакого противоречия, а скорее дополняет и обогащает классическую теорию. Но что действительно является противоречивым и вследствие этого со-

вершенно несовместимым с классической теорией, видно из следующего рассуждения. Частота есть величина локальная, она имеет определенный смысл для отдельной точки, вне зависимости от того, идет ли речь о механическом колебании или же об электрическом или магнитном; требуется лишь наблюдать за этой точкой на протяжении достаточно длительного времени. Но энергия есть величина аддитивная. Говорить об энергии в определенной точке по классической теории не имеет вовсе никакого смысла; скорее, надо раньше указать физическую систему, энергию которой мы рассматриваем, совершенно подобно тому, как для возможности в определенном смысле говорить о скорости, надо прежде указать систему отсчета. А так как физическая система заведомо может быть выбрана совершенно произвольно, меньшей или большей, то в значении энергии всегда содержится некоторый произвол. И вот эта в некотором смысле произвольная энергия теперь всегда должна равняться локальной частоте! Следует признать, что два этих понятия разделяет целая пропасть. И чтобы над этой пропастью перебросить мост, необходимо сделать фундаментальный шаг, означающий фактический разрыв с представлениями, которые классическая физика всегда рассматривала как сами собой разумеющиеся и которыми она пользовалась.

До сих пор в число предпосылок всякой причинно обусловленной физической мысли входила та, что все процессы в физическом мире, под которым я понимаю, как всегда, физическую картину мира, а не реальный мир, можно представлять себе состоящими из локальных процессов в различных отдельных бесконечно малых элементах пространства и что каждый из этих элементарных процессов в отдельности в своем закономерном развитии однозначно определяется локальными процессами, непосредственно примыкающими к нему в пространстве и во времени, и не зависит от всех остальных. Поясним это на одном конкретном, достаточно общем примере. Рассмотрим физическую систему, состоящую из материальных точек, которые движутся в консервативном силовом поле, обладая постоянной полной энергией. Тогда, согласно классической физике, каждая точка в отдельности в каждый момент времени находится в определенном состоянии, т. е. имеет определенное положение и обладает определенной скоростью. Ее движение можно совершенно точно вычислить, зная ее начальное состояние и локальные свойства силового поля в тех местах пространства, которые эта точка проходит при своем движении. Если они известны, то о прочих свойствах рассматриваемой системы точек можно вовсе ничего не знать.

В новой механике дело обстоит совершенно иначе. Согласно новой механике, чисто локальных соотношений столь же недостаточно для формулировки закона движения, сколь, например, для понимания картины недостаточно микроскопического исследования всех ее отдельных частей. Скорее, только в том случае удастся достичь адекватного представления закономерности, если рассматривать физическую систему в целом. Соответственно этому в новой механике каждая в отдельности материальная

точка системы в каждый момент времени находится в некотором смысле одновременно во всех местах всего относящегося к системе пространства. И не только в виде своего силового поля, которое она вокруг себя распространяет — нет, она там находится вместе со всей своей собственной массой и со всем своим собственным зарядом.

Ясно, что при этом речь идет не о чем ином, как о понятии материальной точки, элементарнейшем понятии классической механики. Этим до настоящего времени центральным понятием в принципе надо пожертвовать, оно может сохраниться только в особых предельных случаях. Что должно его заменить в общем случае, мы можем узнать, проследив за дальнейшим ходом наших мыслей.

Если квантовый постулат об эквивалентности энергии и частоты должен иметь однозначный, т. е. не зависящий от системы отсчета, смысл, то, в согласии с принципом относительности, также и вектор импульса должен быть эквивалентен волновому вектору. Т. е. абсолютная величина импульса должна быть эквивалентна обратной величине длины волны, нормаль к которой совпадает с направлением импульса. Но при этом волну надо представлять себе не в обычном трехмерном пространстве, а в так называемом конфигурационном пространстве, размерность которого задается числом степеней свободы системы, а мероопределение которого представляется удвоенной кинетической энергией или, что ведет к тому же самому, квадратом полного импульса. Тем самым длина волны оказывается приведенной к кинетической энергии, т. е. к разности между постоянной полной энергией и потенциальной энергией, которую следует рассматривать как заранее заданную функцию координат.

Перемножив друг на друга частоту и длину волны, получим скорость распространения, или фазовую скорость, некоторой волны в конфигурационном пространстве, так называемой волны материи. Подстановка найденного таким образом значения скорости в известное из классической механики волновое уравнение приводит к предложенному Шредингером линейному однородному дифференциальному уравнению в частных производных. Уравнение Шредингера представляет собой наглядный фундамент сегодняшней квантовой механики и как будто сыграет в ней ту же самую роль, что в классической механике уравнения Ньютона, или Лагранжа, или Гамильтона. Что его резко отличает от этих уравнений, так это прежде всего то обстоятельство, что в нем координаты конфигурационной точки являются не функциями времени, а независимыми переменными. Соответственно этому для определенной системы вместо более или менее значительного числа классических уравнений движения, соответствующего числу степеней свободы системы, имеется только одноединственное квантовое уравнение.

Если конфигурационная точка классической теории с течением времени описывает вполне определенную кривую, то конфигурационная точка волны материи заполняет в любой момент времени все бесконечное пространство, даже такие места пространства, в которых потенциальная

энергия превосходит полную энергию, так что согласно классической теории в этих местах кинетическая энергия должна была бы стать отрицательной, а импульс — мнимым. Это совершенно аналогично случаю так называемого полного внутреннего отражения света, при котором свет действительно полностью отражается только согласно лучевой оптике, потому что угол преломления становится мнимым, тогда как согласно волновой оптике свет проникает частично также и во вторую среду, пусть даже и не как плоская волна. Однако в квантовой механике тот случай, когда в конфигурационном пространстве имеются места, где потенциальная энергия превосходит полную, играет исключительно важную роль. Ибо в каждом таком случае, как показывают вычисления, конечная волна соответствует не каждому произвольно заданному значению константы (полной) энергии, но лишь некоторым вполне определенным ее значениям, так называемым собственным значениям энергии. Эти последние могут быть вычислены с помощью волнового уравнения и оказываются различными в зависимости от характера заданной потенциальной энергии.

По дискретным собственным значениям энергии, согласно квантовому постулату, получаются определенные дискретные собственные значения частот колебаний. Подобные дискретные значения имеют место и для частот колебаний натянутой, закрепленной на концах струны. Только в случае струны квантование обусловлено внешним обстоятельством, а именно длиной струны, здесь же — содержащимся в самом дифференциальном уравнении квантом действия.

Каждому собственному колебанию соответствует особая волновая функция ψ , получаемая путем решения волнового уравнения, и все эти различные собственные функции являются элементами, описывающими какой-либо процесс движения согласно волновой механике.

Результат таков: если классическая физика осуществляет пространственное разделение рассматриваемой физической системы на ее мельчайшие части и тем самым приводит движение произвольного материального тела к движениям его отдельных материальных точек, предполагаемых неизменными, т. е. к корпускулярной механике, то квантовая физика разбивает всякий процесс движения на отдельные периодические материальные волны, соответствующие собственным колебаниям и собственным функциям рассматриваемой системы и приводит тем самым к волновой механике. Поэтому в классической механике простейшее движение есть движение одной отдельной материальной точки, а в квантовой механике — движение одной простой периодической волны, и если первая трактует самое общее движение тела как совокупность движений его отдельных точек, то последняя рассматривает его как результат взаимодействия всех возможных видов периодических волн материи. Это различие способов рассмотрения можно наглядно пояснить на примере колебаний натянутой струны. С одной стороны, в качестве элементов процесса движения можно рассматривать отдельные точки струны. Каждая материальная частичка струны движется, независимо от всех прочих, в соответствии

с действующей на нее силой, обусловленной локальной кривизной струны. Но, с другой стороны, в качестве элементов процесса движения можно также рассматривать основное колебание и обертоны струны. Каждое из этих колебаний относится уже ко всей струне в целом, а их совместное действие представляет собой также самый общий случай движения струны.

Волновая механика дает также непосредственное объяснение одному обстоятельству, до тех пор казавшемуся загадочным. Согласно чрезвычайно плодотворной теории Нильса Бора электроны в атоме вращаются вокруг ядра по таким же законам, что и планеты вокруг Солнца. При этом силу тяготения здесь заменяет сила притяжения взаимно противоположных зарядов ядра и электронов. Но странная особенность заключается в том, что электроны могут описывать всегда лишь вполне определенные, дискретно друг от друга отличающиеся траектории, тогда как у планет никакая отдельная траектория не является заведомо предпочтительной по сравнению с какой-либо другой.

Это ранее непостижимое обстоятельство, согласно волновой теории электронов, получает очень наглядное объяснение. А именно, если траектория электрона замкнута, то ясно, что на ней всегда должно укладываться в точности целое число длин волн, подобно тому как длина замкнутой в кольцо цепи, состоящей из одинаковых звеньев, всегда может равняться только целому числу длин звеньев. Поэтому круговое движение электрона вокруг ядра не столько подобно движению планеты вокруг Солнца, сколько, скорее, вращению всесторонне симметричного кольца вокруг своей собственной оси, так что кольцо в целом все время занимает то же самое положение в пространстве и не имеет никакого физического смысла говорить о мгновенном местонахождении электрона.

Но если теперь, следует спросить, элементами процесса движения являются не материальные точки, а волны материи, то как же поступает волновая механика, когда требуется описать движение одной отдельной материальной точки, занимающей в определенный момент времени вполне определенное положение в пространстве? Чтобы иметь возможность разобраться в этом вопросе, ответ на который обнаружит глубокую противоположность между этими двумя противостоящими друг другу теориями, сначала рассмотрим подробнее физический смысл волновой функции ψ одной простой периодической волны материи. Его можно найти, опираясь на то соображение, что энергия волны материи имеет двойное значение. Ибо из того факта, что она определяет частоту колебаний волны, само собой разумеется, вовсе не следует, что она утратила свое первоначальное значение, придаваемое ей принципом сохранения. Но если принцип сохранения энергии должен считаться справедливым и в волновой механике, то энергия волны материи должна выражаться не только через частоту, но также и посредством интеграла, распространяемого по всему конфигурационному пространству волны.

Действительно, путем умножения волнового уравнения на ψ^* и последующего за этим интегрирования по всему конфигурационному простран-

ству, получается определенное выражение для энергии, которое нагляднее всего можно интерпретировать следующим образом.

Представим себе рассматриваемую материальную точку в очень большом количестве экземпляров и каждый экземпляр — в другой конфигурации, так что мы получим очень много точек в конфигурационном пространстве. Конфигурационным точкам, находящимся в каждом бесконечно малом элементе пространства, припишем определенную энергию, которая складывается аддитивно из заранее заданной величины локальной потенциальной энергии и второго члена, который пропорционален квадрату локального градиента ψ и который мы можем трактовать как кинетическую энергию. Если мы затем положим пространственную плотность распределения конфигурационных точек в каком-либо месте равной квадрату абсолютного значения величины ψ , которое можно принять каким угодно, так как входящий в ψ постоянный множитель произволен, то средняя энергия всех конфигурационных точек будет представлять собой энергию волны материи. Отсюда следует, что абсолютное значение волновой амплитуды вообще не имеет никакого физического смысла. Если же пронормировать ψ так, чтобы квадрат абсолютного значения ψ , проинтегрированный по конфигурационному пространству, дал значение 1, то этот квадрат мы могли бы также кратко обозначить как вероятность того, что материальная точка находится в соответствующем месте конфигурационного пространства. Тем самым мы нашли наглядное представление для искомого физического смысла волновой функции ψ .

Во всех этих рассуждениях мы имели дело с определенной собственной функцией ψ , соответствующей простой периодической волне. Но те же выводы мы могли бы получить и в общем случае суперпозиции волн с различными периодами. В таком случае волновая функция ψ есть алгебраическая сумма периодических собственных функций, умноженных на некоторые амплитудные постоянные, а квадрат абсолютного значения величины ψ снова обозначает вероятность соответствующего положения конфигурационной точки.

В общем случае надо, конечно, говорить уже не об одной-единственной определенной частоте колебаний волны материи, но, пожалуй, само собою разумеется, об определенной энергии, так что здесь квантовое уравнение $E = h\nu$ теряет свой первоначальный смысл и служит только для определения средней частоты колебаний ν . При этом заслуживает быть отмеченным, что хотя при суперпозиции сколь угодно большого числа различных собственных волн с очень близкими частотами волновая функция результирующей волны и является суммой отдельных волновых функций, по ее энергия никоим образом не растет соответственно числу членов суммы, а сохраняет всегда свое первоначальное среднее значение. Как энергия группы собственных волн определяет среднюю частоту, так и импульс этой группы волн определяет среднюю длину волны.

Амплитуды и фазы отдельных собственных волн заранее могут быть выбраны произвольно. Но тем самым исчерпывается многообразие меха-

нических процессов, представляемых волновой механикой. Это обстоятельство становится особенно существенным, если мы снова обратимся к поставленному выше вопросу о волновомеханическом описании движения одной-единственной определенной материальной точки. А именно, сейчас же оказывается, что такое описание в точном смысле вообще невозможно. Ибо уже для того, чтобы определить положение материальной точки, или, говоря более общо, чтобы определить положение определенной точки в конфигурационном пространстве, в волновой механике имеется только одно средство — так суперпонировать группу собственных волн системы, чтобы их волновые функции в конфигурационном пространстве вследствие интерференции повсюду взаимно погасились и только в одной нужной точке усилились. Именно тогда вероятность для всех прочих конфигурационных точек равнялась бы нулю, и лишь для одной выделенной точки равнялась бы единице. Но чтобы эту одну точку выделить совсем четко, понадобились бы бесконечно малые длины волн, а значит — бесконечно большие импульсы. Поэтому, чтобы можно было достичь хотя бы приблизительно пригодного результата, нужно вместо конфигурационной точки взять за основу конечную, хотя бы и очень малую, область конфигурационного пространства, так называемый волновой пакет, откуда уже следует, что определение положения конфигурационной точки, согласно волновой теории, всегда связано с некоторой неопределенностью.

Если теперь, далее, желательно приписать рассматриваемой материальной точке, помимо определенной конфигурации, также еще и определенную величину импульса, то нужно, согласно квантовому постулату, понимая его строго, использовать для описания только одну-единственную волну, имеющую вполне определенную длину волны, и описание снова невозможно. Но если также и в величине импульса допустима некоторая небольшая неопределенность, то желанная цель, при условии использования волн в пределах некоторой узкой области частот, по крайней мере в некотором приближении, может быть достигнута.

Значит, как положение, так и импульс материальной точки могут быть определены, согласно волновой механике, всегда лишь с некоторой неопределенностью. А именно, между обеими этими видами неопределенности имеется соотношение, получающееся из следующего простого соображения. Используемые нами волны, если они вследствие интерференции взаимно гасятся вне пределов малой конфигурационной области, на противоположных границах этой области, несмотря на малую разность их частот, должны все же иметь уже заметную разность хода. Если разность хода, согласно квантовому постулату, выразить через разность импульсов, то получим сформулированный Гейзенбергом принцип, утверждающий, что произведение неопределенности координаты положения на неопределенность импульса не меньше по порядку величины, чем квант действия. Чем точнее определяется положение конфигурационной точки, тем менее точно известна величина импульса и наоборот. Оба вида неоп-

ределенности являются, следовательно, в некотором смысле дополнительными по отношению друг к другу, с тем, однако, ограничением, что импульс при известных обстоятельствах, согласно волновой механике, может быть определен абсолютно точно, тогда как положение конфигурационной точки внутри конечной области остается неопределенным.

Это соотношение неопределенности Гейзенберга есть нечто совершенно неслыханное для классической механики. Правда, то, что всякому измерению сопутствует некоторая неопределенность, — это известно издавна; но всегда предполагалось, что путем соответствующего улучшения методики измерений точность может быть неограниченно повышена. Теперь же точности измерений должен быть установлен принципиальный предел, и самое замечательное заключается в том, что этот предел относится не к отдельным величинам — координате положения или скорости, но к их сочетанию. Всякая величина, взятая сама по себе, может быть измерена в принципе сколь угодно точно, но всегда лишь за счет потери точности другой величины.

Как ни странно слышать такое утверждение, тем не менее оно надежно подтверждено различными фактами. Приведем только один пример. Самое непосредственное и самое тонкое измерение положения точечной массы осуществляется оптическим путем: либо прямым визированием невооруженным или вооруженным глазом, либо с помощью фотографического снимка. Для этого точку надо осветить. Тогда изображение будет тем более четким и, значит, измерение тем более точным, чем короче длина волны используемого света. В этом отношении точность можно повышать неограниченно. Но здесь есть своя оборотная сторона — измерение скорости. Для больших масс действием света на освещенный объект можно пренебречь. Но дело обстоит иначе, если в качестве объекта выбрать очень маленькую массу, например отдельный электрон. Ибо каждый световой луч, падающий на электрон и отражаемый им, сообщает ему заметный толчок, и притом тем более сильный, чем короче световая волна. Поэтому, хотя с укорочением световых волн возрастает точность определения местоположения, но также в соответствующем отношении возрастает и неточность определения скорости. Так же обстоит дело и в других подобных случаях.

В свете таких представлений классическая механика, имеющая дело с неизменной, точно измеряемой и двигающейся с определенной скоростью частицей, является лишь идеальным крайним случаем. Этот случай осуществляется, если рассматриваемая система обладает сравнительно большой энергией. Именно тогда дискретные собственные значения энергии будут лежать близко друг к другу, в сравнительно узкой энергетической области будет содержаться уже множество высоких частот, соответственно коротких длин волн, и благодаря их суперпозиции возможно образование в конфигурационном пространстве небольшого волнового пакета с определенным импульсом и со сравнительно резкими границами. Тогда волновая механика переходит в корпускулярную механику, дифференциальное уравнение Шредингера — в классическое дифференциальное уравне-

ние Гамильтона — Якоби, и волновой пакет распространяется в пространстве по тем же самым законам, которые управляют движением материальной точки в классической механике. Это продолжается, однако, в общем случае только в течение некоторого промежутка времени. Ибо поскольку отдельные волны материи не всегда интерферируют одинаковым способом, то волновой пакет раньше или позже распадается, положение соответствующей конфигурационной точки становится все менее четким, и в конце концов в качестве точно определяемой величины остается только волновая функция.

Согласуются ли все эти выводы с опытом? Проверка этого вопроса, вследствие малости кванта действия, может быть произведена только в рамках атомной физики и поэтому всегда требует чрезвычайно тонкой техники. Пока же можно лишь сказать, что до настоящего времени еще не обнаружено ни одного факта, который давал бы повод к серьезным сомнениям относительно физического значения всех этих выводов.

Так, после установления волнового уравнения началось прямо-таки бурное развитие и дальнейшее повышение уровня новой [волновой] теории. Невозможно, оставаясь в рамках этого доклада, вспомнить все обобщения и применения, которые появились в ней за последние годы. Из первых я хочу здесь только назвать введение так называемого спина протонов и электронов, далее — релятивистскую формулировку квантовой механики, из последних — применение к теории молекулы и разработку так называемой проблемы многих тел, т. е. применение к системе с несколькими или многими совершенно одинаковыми точечными массами. Причем [в проблеме многих тел] особо возникают вопросы статистического характера, которые касаются числа возможных различных состояний в замкнутой системе с заданной энергией и имеют также значение для вычисления энтропии системы.

Наконец, у меня также нет возможности остановиться здесь на физике световых квантов, которая в известном смысле претерпела развитие, прямо противоположное развитию физики точечной массы. Ибо в этой области первоначально господствовала в классической физике теория электромагнитных волн Максвелла, и лишь впоследствии выяснилось, что нельзя отказаться от предположения о дискретных частичках света, что надо, следовательно, электромагнитные волны, точно так же как и волны материи, трактовать как волны вероятности.

Пожалуй, нет более убедительного доказательства того факта, что одна лишь волновая теория так же мало способна удовлетворить требованиям новой физики, как и одна лишь корпускулярная теория. Обе теории, скорее, представляют собой экстремальные крайние случаи. В то время как фундаментальная в классической механике корпускулярная концепция хотя и пригодна для описания конфигурации системы, но отказывает при определении собственных значений ее энергии и импульса, то, наоборот, характерная для классической электродинамики волновая теория, хотя и может определить энергию и импульс, но остается

чуждой понятию локализации частицы света. Общий случай представляет собой промежуточная область, в которой обеим теориям достается практически равноценная роль и к которой можно приближаться, пока еще только немного, или с одной, или с другой стороны. Здесь еще многие темные вопросы ждут своего выяснения и надо подождать, пока какой-либо из различных, предложенных для их решения методов — первоначально придуманное Гейзенбергом, Борном и Иорданом матричное исчисление или выдвинутая де Бройлем и Шредингером волновая теория, или же введенная Дираком математика q -чисел — лучше всего приведет к цели.

V

Если теперь попытаться подвести итоги всему вышеизложенному и тем самым окинуть взором характерные признаки новой картины мира, то наше первое впечатление несомненно станет еще более неудовлетворительным. Прежде всего должно казаться странным, что в волновой механике, которая все же явно противопоставляется классической механике, уже с самого начала используют понятия, попросту заимствованные из классической корпускулярной теории. Таковы понятия о координате и импульсе материальной точки, а также о ее кинетической и потенциальной энергии. Однако вслед за этим выясняется, что точное определение положения и импульса точки одновременно оказывается невозможным. И все же эти понятия для волновой механики совершенно необходимы, ибо без них конфигурационное пространство и его мероопределение вообще никак не определить.

Другая трудность понимания волновой теории, по-видимому, заключается в том, что волны материи несомненно не обладают такой же наглядностью, как, например, акустические или электромагнитные волны, ибо они проходят не в обычном пространстве, а в конфигурационном, и период их колебаний зависит от выбора физической системы, к которой они принадлежат. Чем более протяженной принимается система, тем большей оказывается ее энергия и вместе с ней частота колебаний.

Смириться с подобными новшествами, конечно, нелегко. Между тем сомнения все же значительно уменьшатся, если только, во-первых, в новой теории не окажется никакого внутреннего противоречия, и, во-вторых, в ее приложениях получатся однозначные результаты, поддающиеся экспериментальной проверке. Но как раз по поводу того, выполняются ли эти требования квантовой механикой и в какой мере, в настоящее время мнения еще существенно расходятся. Поэтому на таком фундаментальном вопросе я вынужден еще несколько задержаться.

Часто особенно подчеркивалось то, что квантовая механика имеет дело только с принципиально наблюдаемыми величинами и только с вопросами, имеющими физический смысл. Это, конечно, правильно, но не следует это заранее засчитывать квантовой механике как ее особое преимущество по сравнению с другими теориями. Является ли физическая

величина принципиально наблюдаемой или нет, имеет ли некоторый вопрос физический смысл или нет — это никогда не решается а priori, но всегда только с точки зрения определенной теории. Различие между разными теориями именно в том и заключается, что по одной теории некоторая величина наблюдаема, некоторый вопрос имеет физический смысл, а по другой теории — нет. Так, абсолютная скорость Земли по теории покоящегося светового эфира Френеля — Лоренца принципиально наблюдаема, а по теории относительности — ненаблюдаема, или абсолютное ускорение тела по механике Ньютона принципиально наблюдаемо, а по релятивистской механике — ненаблюдаемо. Точно так же проблема создания *perpetuum mobile* до появления принципа сохранения энергии имела физический смысл, а после его появления — больше уже не имела. Решение таких вопросов дает не теория сама по себе, но опыт. Поэтому, чтобы охарактеризовать преимущество квантовой механики по сравнению с классической, недостаточно сказать, что она имеет дело только с принципиально наблюдаемыми величинами — классическая механика по-своему это делает тоже, — но нужно указать, какие именно величины в ней наблюдаемы и какие ненаблюдаемы, а затем доказать, что опыт это подтверждает.

Такое доказательство на самом деле, например в отношении рассмотренного выше соотношения неопределенностей Гейзенберга, уже проведено, насколько это в настоящее время представляется возможным. Оно может рассматриваться как основание к тому, чтобы отдать предпочтение волновой механике.

Несмотря на этот очевидный успех, характерное для квантовой физики соотношение неопределенности породило все же в широких кругах сомнения, очевидно потому, что вследствие этого соотношения определение величин, с которыми постоянно имеют дело, в некотором смысле становится принципиально неточным. И неприятное чувство еще значительно возрастает вследствие того, что, как мы выше видели, в интерпретацию квантовомеханических уравнений вводится понятие вероятности. Ибо, тем самым, по-видимому, отказываются от требования строгой причинности в пользу некоторого индетерминизма. Действительно, в настоящее время имеются выдающиеся физики, склонные под влиянием обстоятельств пожертвовать принципом строгой причинности в физической картине мира.

Если подобный шаг оказался бы действительно необходимым, то тем самым цель физического исследования была бы значительно отброшена назад, что нанесло бы такой ущерб, значение которого нетрудно оценить. Ибо детерминизм, если только вообще можно выбирать, по моему мнению, при всех обстоятельствах следует предпочесть индетерминизму, просто потому, что определенный ответ всегда более ценен, чем неопределенный.

Но пока еще, насколько я вижу, нет никакой причины, чтобы осуществить этот акт отречения. Ибо всегда остается открытой возможность, заключающаяся в том, чтобы видеть причину невозможности дать определенный ответ не в качестве теории, а в характере поставленного вопроса. На недостаточно [четко] в физическом отношении сформулированный воп-

рос самая совершенная физическая теория не может дать определенного ответа. Это в рамках классической статистики уже общеизвестная и многократно разъяснявшаяся истина. Если, например, для соударяющихся в одной плоскости упругих шаров известны как скорости шаров до удара так и закон соударения во всех деталях, то все же нельзя указать скорости после соударения. Действительно, для вычисления четырех неизвестных компонент скорости обоих шаров после соударения в нашем распоряжении имеются только три уравнения — законы сохранения энергии и компонент импульса. Но мы не говорим, что для процесса соударения не имеет места принцип причинности, а говорим, что для полного определения [системы] недостает еще существенных данных.

Чтобы суметь применить теперь это рассуждение к существующей в квантовой физике проблеме, нам придется в заключение снова воспользоваться ходом мысли, уже знакомым нам по введению.

Если действительно верно, что структура физической картины мира в результате ее беспрестанных преобразований все дальше отходит от мира ощущений и в соответствующей мере все больше приближается к реальному принципиально непознаваемому миру, то, естественно, что картина мира во все возрастающей степени должна очищаться от всех антропоморфных элементов. Следовательно, совершенно исключается введение в физическую картину мира понятий, как-либо связанных с искусством человеческой измерительной техники. Но этого и не требуют никоим образом соотношения неопределенности Гейзенберга. Ибо они непосредственно вытекают из положения о том, что элементами новой картины мира являются не материальные частицы, а простые периодические волны материи, соответствующие рассматриваемой физической системе, и математического утверждения, что невозможно путем суперпозиции простых периодических волн конечной длины сформировать определенную точку с определенным импульсом. С измерениями это утверждение не имеет вовсе ничего общего. И волны материи, в свою очередь, однозначно определяются математическими граничными условиями, соответствующими рассматриваемой задаче. Об индетерминизме при этом не может быть и речи.

Но другой вопрос — об отношении волн материи к миру ощущений, которому мы обязаны первым знакомством с физическими процессами. Ибо о замкнутой системе, полностью от нас изолированной, мы вообще никогда ничего не смогли бы узнать.

Этот вопрос, как кажется на первый взгляд, не лежит целиком в пределах физики, но охватывает частично также и физиологию и даже психологию. Однако это не создает никакой принципиальной трудности. Ибо всегда можно человеческие органы чувств заменить соответственно сконструированными физическими измерительными приборами, само-регистрирующими аппаратами, как, например, светочувствительной пластинкой, которые фиксируют впечатления, поступающие из окружающего мира и благодаря этому сообщают нам сведения об окружающем мире. Если такой измерительный прибор включить в рассматриваемую физи-

ческую систему, устранив все прочие влияния, то получится замкнутая физическая система, о которой мы, благодаря измерениям, сможем кое-что узнать, конечно, с учетом устройства измерительного прибора и тех обратных воздействий, которые он, возможно, со своей стороны оказывает на измеряемые процессы.

Итак, если бы мы обладали измерительным прибором, который реагировал бы на простые периодические волны материи примерно так же, как, например, акустический резонатор на звуковые волны, то мы могли бы измерить отдельные волны материи и благодаря этому анализировать весь волновой процесс. Конечно, такого прибора нет; скорее, показания измерительного прибора, например почернение фотографической пластинки, не позволяют прийти к однозначному заключению обо всех деталях исследуемого процесса. Но отсюда еще нельзя утверждать, что в законах для волн материи будто бы есть место индетерминизму.

Более непосредственное обоснование для предположения об индетерминизме можно было бы видеть в том обстоятельстве, что по волновой механике процессы в замкнутой системе материальной точки ни в коей мере не определяются начальным состоянием системы, т. е. начальной конфигурацией и начальным импульсом, не определяются даже приблизительно. Ибо волновой пакет, соответствующий начальному состоянию, вообще со временем распадается на отдельные волны вероятности.

Но более тщательное рассмотрение показывает, что индетерминизм здесь возникает только благодаря способу постановки вопроса. Такая постановка вопроса заимствована из корпускулярной механики, в которой начальное состояние в самом деле однозначно определяет протекание процесса во все последующее время. Но она не пригодна в волновой механике уже потому, что вследствие соотношения неопределенности ей свойственна принципиальная неточность конечных размеров.

Однако и в классической механике уже со времен Лейбница известна другая постановка вопроса, которая там также ведет к определенному ответу. А именно, процесс полностью определен, причем для всех моментов времени, также и в том случае, если кроме конфигурации в один момент времени задан не импульс, а конфигурация той же самой системы в какой-то другой момент времени. Тогда для расчета процесса служит вариационный принцип, принцип наименьшего действия. Так, в ранее приведенном примере плоского упругого удара двух шаров, при заданных начальном и конечном положениях шаров и промежутке времени между обоими состояниями, имеется три неизвестных, а именно — обе координаты и момент времени соударения. Эти неизвестные полностью определяются тремя уравнениями законов сохранения.

В таком измененном виде формулировка задачи, в отличие от предыдущей, может быть непосредственно перенесена также и в волновую механику. Конечно, всякая конфигурация в волновой теории никогда не может быть определена абсолютно точно, но неопределенность можно все же в принципе сделать меньше любой желаемой величины и тем самым опре-

делить процесс с любой степенью точности. А что касается расхождения волнового пакета, то это ни в коем случае не является аргументом в пользу индетерминизма. Ибо волновой пакет столь же хорошо может и сойтись. Ведь знак времени играет в волновой теории столь же малую роль, как и в корпускулярной теории. Всякий процесс движения может протекать так же и в прямо противоположном направлении.

Естественно, в приведенной формулировке проблемы определенный волновой пакет существует вообще только в оба выделенные моменты времени. В промежуточный отрезок времени, как и в более ранние или поздние моменты времени, отдельные элементарные волны будут вести себя обособленно. Но будем ли мы их называть теперь волнами материи или волнами вероятности, во всяком случае они будут полностью доступны определению. Таким образом объясняется кажущееся парадоксальным утверждение, что если физическая система в результате вполне определенного процесса переходит в течение определенного промежутка времени от одной определенной конфигурации к другой определенной конфигурации, то вопрос о конфигурации в промежуточные моменты времени вообще не имеет никакого физического смысла. Точно так же, согласно этому представлению, не имеет никакого смысла спрашивать о траектории кванта света, испущенного точечным источником света и поглощенного в определенном месте экрана, служащего для наблюдений.

Конечно, следует отметить, что при таком способе рассмотрения смысл детерминизма несколько отличается от того, который обычно принимался ранее в классической физике. Ибо там определялась конфигурация, а здесь, в квантовой физике, — волны материи. Различие здесь имеет значение, так как конфигурация более непосредственно связана с миром ощущений, чем волны материи. В этом отношении связи физической картины мира с миром ощущений в новой физике кажутся значительно ослабленными.

Это, конечно, недостаток; но с ним надо мириться, чтобы сохранить детерминизм в картине мира. Более того, этот шаг представляется лежащим в том направлении, которое уже не раз отмечалось характерной для действительного развития науки особенностью — структура физической картины мира при ее прогрессирующем усовершенствовании все в большей степени удаляется от мира ощущений и приобретает все более абстрактные формы. Такое представление даже непосредственно рекомендуется с точки зрения принципа относительности; ибо, согласно этому принципу, время не имеет никакого преимущества по сравнению с пространством, откуда неизбежно вытекает, что если для причинно обусловленного описания физического процесса требуется рассмотрение конечной области пространства, то для него должен быть привлечен конечный интервал времени.

Но, возможно, предложенная здесь постановка вопроса все еще слишком односторонняя, слишком антропоморфно окрашенная, чтобы ее можно было применить для удовлетворительного построения новой физической картины мира, и нужно искать другую. Во всяком случае здесь предстоит решить еще много сложных проблем, прояснить еще много темных мест.

Ввиду этого особенно трудного положения, в котором в настоящее время оказалось теоретико-физическое исследование, не легко освободиться от чувства сомнения в том, действительно ли теория с ее радикальными новшествами находится на правильном пути. Решение этого рокового вопроса зависит только и единственно от того, в достаточной ли мере при беспрестанно продвигающейся вперед работе над физической картиной мира сохраняется необходимый контакт между физической картиной мира и миром ощущений. Без этого контакта даже самая совершенная по форме картина мира была бы не чем иным, как мыльным пузырем, который может лопнуть при первом же порыве ветра.

К счастью, по меньшей мере сегодня мы можем быть полностью спокойны в этом отношении. Да, мы можем без преувеличения утверждать, что еще никогда прежде в истории физики теория не шла так тесно рука об руку с экспериментом, как в настоящее время. Именно экспериментальные факты расшатали классическую теорию и привели ее к падению. Каждая новая идея, каждый новый шаг продвигающегося наощупь исследования возникают под непосредственным воздействием результатов измерений. Как у истоков теории относительности находился опыт с интерференцией света Майкельсона, так у истоков квантовой теории находятся измерения Луммера и Прингсхайма, Рубенса и Курльбаума по спектральному распределению энергии, Ленарда по фотоэлектрическому действию, Франка и Герца по электронным соударениям. Нас бы слишком далеко увело, если бы я стал здесь вспоминать все многочисленные, частично совершенно поразительные результаты опытов, которые уводили теорию все дальше от классической точки зрения, указывая на совершенно определенный путь.

Мы можем только надеяться и желать, чтобы эта единоклубная совместная работа, в которой принимают участие все страны, мирно соревнуясь друг с другом, никогда не прекращалась. Ибо постоянное взаимодействие между экспериментальным и теоретическим исследованиями, всегда являющееся одновременно стимулом и контролем, также и в будущем останется самой надежной, единственной гарантией успешного прогресса физической науки.

Куда он нас приведет? Уж в своем вступительном слове я имел возможность подчеркнуть, что двоякая цель исследования — с одной стороны, совершенное овладение миром ощущений, с другой стороны, совершенное познание реального мира — остается принципиально недостижимой, но было бы абсолютно неверным рассматривать это обстоятельство как повод для разочарования. Слишком уж много достигнуто явных успехов как практического, так и теоретического характера — успехов, которые ежедневно множатся. И, возможно даже, у нас есть все основания рассматривать нескончаемость этого вечного кругового движения вокруг манящей из недоступной высоты палмы как особое счастье для пытливого человеческого духа. Ибо благодаря этому беспрестанному движению оба его стимула — вдохновение и благоговение.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ВЛИЯНИЕ НАУЧНЫХ ИДЕЙ*

Следуя любезному приглашению Правления вашего уважаемого общества, я попытаюсь привлечь на короткое время ваше внимание к вопросу о происхождении и влиянии научных идей. Несколько слов относительно выбранной темы. Она может показаться слишком общей и даже претенциозной; могут сказать, что лучше было бы ограничиться только естественнонаучными идеями. Однако я считаю это ограничение необязательным и даже искусственным. Наука представляет собой внутренне единое целое. Ее разделение на отдельные области обусловлено не столько природой вещей, сколько ограниченностью способности человеческого познания. В действительности существует непрерывная цепь от физики и химии через биологию и антропологию к социальным наукам, цепь, которая ни в одном месте не может быть разорвана, разве лишь по произволу. Большое внутреннее сходство имеют также и методы исследования в отдельных областях науки. Это стало особенно очевидным в наше время и доставило всей науке внутреннее и внешнее преимущество. Поэтому я думаю прежде всего коснуться общих вопросов, относящихся ко всей науке, а затем перейти к наиболее близким мне специальным наукам.

Как возникает научная идея и что для нее характерно? Задавая этот вопрос, я, конечно, не имею в виду заняться подробным анализом тонких умственных процессов, происходящих в сознании исследователя, и особенно в его «бессознательном». Эти процессы — божественные тайны, которые или совсем не поддаются объяснению, или могут быть освещены лишь в известной степени; пытаться проникнуть в их сущность было бы неразумным и самонадеянным. Прежде всего мы будем заниматься тем, что нам непосредственно дано, из чего мы исходим. Это значит, что мы исследуем те идеи, которые оказали влияние на развитие науки; посмотрим, в какой форме они выступили с самого начала и каково было их содержание при возникновении.

Первым результатом такого исследования является открытие следующего правила: любая научная идея, возникающая в мозгу человека, относится к конкретному переживанию, открытию, наблюдению, установлению факта какого-либо рода, независимо от того, имеют ли дело с физи-

* *M. Planck. Vorträge und Erinnerungen. Stuttgart, 1949.* Доклад в Берлинском обществе немецких инженеров 17 февраля 1933 г. Перевод Т. Н. Горюштейн.

ческим или астрономическим измерением, химическим или биологическим наблюдением, с архивной находкой или памятником культуры ранней цивилизации. Содержанием идеи является приведение в связь или сравнение нового переживания с определенными, уже имеющимися переживаниями подобного рода. Идея как бы перебрасывает мост от одного переживания к другому и благодаря этому тесно связывает факты, прежде только сосуществовавшие. Плодотворность идеи и ее значение для науки основаны на обобщении установленных таким образом связей и на ряде других родственных фактов. Связь создает порядок и, следовательно, упрощение и усовершенствование научной картины мира. Но важнее всего то, что задача полного применения новой идеи порождает новые вопросы и тем самым ведет к новым исследованиям и новым успехам. Это относится в равной мере к образованию гипотез в физике и к искусству интерпретации в филологии.

Как физик, я надеюсь именно в этой, наиболее близкой для меня области найти доказательства сказанного. Если при этом угол зрения несколько сузится, то зато явится возможность более четкого освещения вопроса.

Классический пример молниеносного зарождения великой научной идеи находится в прекрасном рассказе об Исааке Ньютоне: сидя под яблоней, он увидел падающее на землю яблоко и вспомнил о движении Луны вокруг Земли; таким образом, он установил связь между ускорением яблока и ускорением Луны. Тот факт, что оба эти ускорения относятся между собой как квадраты радиусов орбиты Луны и земного радиуса, навел его на мысль, что эти два радиуса имеют общую причину; так он пришел к основанию своей теории тяготения. Аналогичным способом Джемс Клерк Максвелл, сравнив отношение электромагнитной и электростатической единиц заряда с измеренной величиной скорости света и обратив внимание на их совпадение, пришел к идее, что электромагнитные волны имеют ту же природу, что и волны света. Это соответствие явилось для него исходным пунктом при построении электромагнитной теории света.

Итак, основной чертой каждой возникшей в науке новой идеи является то, что она связывает определенным образом два различных ряда фактов. Это можно проследить повсюду, хотя в содержании и формулировках есть свои особенности, которые в дальнейшем приводят к более или менее резкому различию во влиянии и судьбе тех или иных научных идей. Некоторые идеи со временем настолько прочно входят в науку, что кажутся сами собой разумеющимися. Сюда относятся обе уже упомянутых мною идеи: идея Ньютона о подобии ускорения Луны гравитационному ускорению на Земле и идея Максвелла относительно электромагнитной природы света. Правда, последняя идея потребовала больше времени для ее признания; так, в Германии на нее сначала обращали мало внимания, потому что здесь на первом плане стояла теория Вильгельма Вебера, основанная на допущении непосредственного действия на рас-

состоянии. Лишь блестящие опыты Генриха Герца с очень быстрыми электрическими колебаниями пробили для теории Максвелла путь к заслуженному признанию.

Идеи механической природы звуковых волн или идентичности световых и тепловых лучей также относятся к тем идеям, которые в настоящее время входят в устойчивый фонд науки. Когда при обучении физики ограничиваются несколькими словами относительно этих идей, нельзя забывать, что их содержание не всегда было само собой разумеющимся. Так, вокруг идеи тождества световых и тепловых лучей в течение многих лет велась острая борьба. Любопытно, что как раз тот исследователь, который своими экспериментами больше всего способствовал успеху этой идеи (итальянский физик Македонни Меллони), сначала был ее противником — поучительный пример того, что научная ценность точных опытов независима от их теоретических предпосылок.

В противоположность упомянутым идеям, которые появлялись сразу в совершенной форме и значение которых останется навсегда неизменным, большинство естественнонаучных идей имеет изменчивый характер; лишь постепенно приобретая определенную форму, такие идеи в течение некоторого промежутка времени оплодотворяют исследование, но затем умирают или в большей или меньшей степени преобразовываются. При этом обычно их изменение встречает тем большее сопротивление, чем больший успех они имели раньше; так тормозится прогресс науки и при известных обстоятельствах — в довольно большой степени. В физике можно найти этому весьма поучительные примеры, которые заслуживают более подробного обсуждения.

Я начну с идеи сущности теплоты. Первой ступенью в развитии теории теплоты была калориметрия. Она основывалась на допущении, что теплота — это тонкое вещество, которое при контакте двух тел различной температуры перетекает из более теплого тела в более холодное без изменения общего количества тепловой материи. Эта гипотеза хорошо оправдывалась до тех пор, пока не вступали в силу какие-либо механические действия, например трение или давление, также вызывающие нагревание тел. В этом случае происхождение теплоты пытались представить как результат изменения тепловой способности тела: теплота как бы вытекает, «выжимается» из тела, подобно тому как при выжимании мокрой губки вытекает вода, причем общее количество теплоты и в этом процессе должно было оставаться неизменным. Позднее когда вопрос о связи между механической работой и теплотой стал более актуальным благодаря изобретению тепловой машины, Сади Карно пытался объяснить получение работы в тепловой машине по аналогии с получением работы за счет силы тяжести — при падении какого-либо тела с большей высоты на меньшую. Подобно тому как получаемая при этом работа пропорциональна величине веса тела и различию в высоте, работа, полученная при переходе теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, пропорциональна общему количеству теплоты и температурной разности.

Эта «вещественная» теория теплоты испытала, однако, удар в связи с эмпирически установленным фактом практической неизменности тепловой способности тел при давлении и трении. Окончательно она была опровергнута благодаря открытию механического эквивалента теплоты. Возникла необходимость построить новую теорию теплоты. Эту задачу поставил перед собой Рудольф Клаузиус и разрешил ее в ряде классических работ, содержащих открытие второго начала термодинамики. Важным пунктом этого принципа является предположение о существовании необратимых процессов, т. е. процессов, которые никакими средствами не могут быть сделаны обратимыми. К ним относятся теплопроводность, трение, диффузия.

Однако не так легко было вытеснить идею Карно о подобии между переходом теплоты от тел более высокой к телам более низкой температуры и падением тела с более высокого на более низкий уровень. Были физики, которые считали ход мыслей Клаузиуса излишне сложным и к тому же неясным и отвергали его учение особенно потому, что введение понятия необратимости тепловых процессов поставило теплоту в особое положение среди других видов энергии. В противоположность термодинамике Клаузиуса они создали так называемую энергетику, первым основным принципом которой, так же как и у Клаузиуса, был закон сохранения энергии, но вторым основным законом, указывающим направление процессов в природе, они считали полную аналогию между переходом теплоты от тел более высокой к телам более низкой температуры и падением тела с большей на меньшую высоту или переходом электричества от более высокого к более низкому потенциалу. Допущение необратимости для доказательства второго начала объявлялось несущественным; оспаривалось также существование абсолютного нуля температуры на том основании, что, как и в случае высоты и потенциала, мы можем измерять только разности соответствующих величин. Но энергетики проходили здесь мимо основного различия. Оно заключается в следующем. Поднятый маятник, возвращаясь в состояние равновесия, может совершать некоторое время колебания около положения равновесия; то же можно сказать и относительно выравнивания электрических потенциалов; искра, возникающая между двумя противоположно заряженными проводниками, представляет собой колебательный процесс. При тепловом же обмене не может быть и речи о колебании теплоты между двумя телами.

В 80-х и 90-х годах прошлого столетия я на самом себе испытал, как трудно исследователю, когда он сознает, что обладает идеями, объективно превосходящими господствующие идеи, но все его аргументы не производят впечатления, так как его голос слишком слаб, чтобы заставить научный мир прислушаться к нему. Тогда нельзя было восстать против авторитета таких людей, как Вильгельм Оствальд, Георг Гельм, Эрнст Мах.

Переворот произошел совсем с другой стороны в связи с вторжением атомистики. Атомистические идеи имеют древнее происхождение, но их

приемлемая формулировка была дана впервые в кинетической теории газов, возникшей приблизительно в то же время, что и открытие механического эквивалента теплоты. Атомистика резко оспаривалась энергетиками и влачила некоторое время жалкое существование. Однако к концу прошлого века, благодаря успехам экспериментального исследования, она стала очень быстро завоевывать успех. Согласно идеям атомистики, переход теплоты от более теплого к более холодному телу подобен не падению тела, а скорее процессу смешения, состоявшему в том, что находящиеся в сосуде два различных сорта порошка, которые вначале лежали слоями друг над другом, при последующем встряхивании сосуда постепенно смешиваются. Когда это происходит, то состояние порошка не колеблется между состоянием совершенного смешения и полной изоляции: изменение происходит сразу в определенном направлении, именно в направлении полного смешения и приходит к концу вследствие необратимости процесса. В свете такого рассмотрения второе начало термодинамики выступает как статистический вероятностный закон. Кто из вас в прошлом месяце слушал доклад моего коллеги Макса фон Лауэ о явлениях термодинамических флуктуаций, тот, наверное, получил сильное впечатление от вескости аргументов, которые утверждают это воззрение и ставят его вне всякого сомнения.

Описанный здесь ход исторического развития хорошо иллюстрирует тот факт, который, на первый взгляд, может показаться странным. Великая научная идея редко внедряется путем постепенного убеждения и обращения своих противников, редко бывает, что «Саул становится Павлом». В действительности дело происходит так, что оппоненты постепенно вымирают, а растущее поколение с самого начала осваивается с новой идеей — пример того, что будущее принадлежит молодежи. Поэтому правильное планирование школьного обучения является одним из важнейших условий научного прогресса, и я не могу отказать себе в том, чтобы коротко остановиться на этом вопросе.

Не так важно, чему учат в школе, а важно, как учат. Одно действительно понятое учеником математическое предложение имеет большую ценность, чем 10 формул, которые он заучил наизусть и даже знает, как применять, но не понял их действительного смысла. Функции школы не в том, чтобы дать специальный опыт, а в том, чтобы выработать последовательное методическое мышление. Могут возразить, что в конечном счете умение делать вещи важнее знания их. Конечно, знание без умения не имеет значения, так же как всякая теория получает свое значение в конце концов лишь благодаря ее применению. Но теория никогда не должна заменяться простым умением, которое будет беспомощным перед лицом необычных фактов. Поэтому первым условием хорошей работы в будущем является основательное элементарное обучение. При этом важно заботиться не столько об изучении большого числа фактов, сколько о правильной их трактовке. Если это предварительное обучение не будет проводиться в школе, то его трудно будет получить впоследствии, так как

специальные и высшие школы имеют другие задачи. Последней, самой высокой задачей воспитания является не знание и не умение, а практическая деятельность.

Но так же как практической деятельности предшествует умение, необходимыми условиями для появления умения служат знание и понимание. В наше время, когда наука развивается такими быстрыми темпами, когда каждая новинка, имеющая непосредственный эффект, возбуждает сенсацию, в обучении наблюдается склонность преподносить поражающие результаты, прежде чем они достаточно оформились. На общественность производит хорошее впечатление, когда в учебный план средней школы включены также современные проблемы научного исследования. Но такая практика в высшей степени опасна; так как об основательной трактовке предмета здесь не может быть речи, то у учащихся может возникнуть некоторая интеллектуальная поверхностность и пустая кичливость знаниями. Например, я считаю весьма рискованным преподавание уже в средней школе теории относительности и теории квант. Высокоодаренные ученики составляют исключение, и учебный план определяется не их уровнем. Я определенно осуждаю всякую попытку ставить перед учащимися средней школы вопрос об универсальной значимости закона сохранения энергии, который, как известно, в наше время подвергается серьезному обсуждению в ядерной физике: нельзя преподносить ученикам этот вопрос как открытый, так как они не усвоили еще содержания закона, а тем более его значимости.

Результаты подобного «на высоте современного исследования стоящего» преподавания становятся особенно пугающе ясными, если мы вспомним, как теперь иногда говорят, о крушении точных наук. Характерной чертой господствующей путаницы является то, что многие изобретательные умы трудятся над конструкциями, имеющими целью получение неограниченного количества энергии или утилизацию недавно вошедших в моду таинственных земных лучей. Еще удивительней то, что подобные «изобретатели» широко финансируются, в то время как ценные перспективные исследования ограничиваются или совсем прекращаются из-за недостатка средств. Действительную помощь при таком положении вещей может оказать основательное школьное обучение — и не только будущих изобретателей, но и людей, которые будут снабжать их деньгами. После этого отступления в область педагогики позвольте мне коротко коснуться изменчивой судьбы другой физической идеи, развитие которой еще более поучительно, чем развитие теории теплоты. Я имею в виду идею сущности света.

Исследование природы света началось с измерения скорости распространения света. Идея, которая привела Ньютона к его теории эманации, содержит в себе сравнение луча света со струей воды и скорости света — со скоростью прямолинейно текущих частиц воды. Но эта гипотеза не могла объяснить факта интерференции света, т. е. того факта, что два луча света, встречающиеся в одном месте при определенных

обстоятельствах, могут породить там темноту. Поэтому теория эманации была вытеснена волновой теорией Гюйгенса, в основе которой лежит идея, что распространение света подобно распространению волн на поверхности воды; свет concentрическими кругами распространяется от места своего возникновения со скоростью, которая, конечно, не имеет ничего общего со скоростью распространения частиц воды. Эта теория хорошо объясняла явления интерференции: две совпадающие волны взаимно уничтожаются всюду, где гребень одной волны попадает на впадину другой.

Но господство волновой теории света продолжалось также не более столетия. Волновая теория не смогла объяснить действие луча света с короткой длиной волны на больших расстояниях. Поскольку интенсивность света уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния, то, учитывая равномерное распространение света по всем направлениям, трудно понять тот факт, что луч света на очень большом расстоянии способен порождать энергию (фотоэффект), количество которой, начиная с некоторого момента (ток насыщения), совершенно не зависит от интенсивности света и имеет относительно очень большую величину при коротких волнах порядка длины волны лучей Рентгена и γ -лучей. Такое сильное действие при очень слабой интенсивности можно понять только при том условии, если представить себе световую энергию концентрированной в виде дискретных неизменяемых частиц, или квантов. Но это означает в некотором смысле возврат к ньютоновской гипотезе световых частиц.

В наше время две гипотезы о природе света противостоят друг другу, как два равных по силе борца. Каждый из них имеет хорошо отшлифованное оружие, но каждый имеет и уязвимое место. Каков будет исход этой борьбы, предсказать трудно. Но вероятней всего, что ни одна из этих двух гипотез не одержит окончательной победы: с какой-то более высокой точки зрения будут указаны как достоинства, так и односторонность каждой гипотезы.

Эта более высшая точка зрения будет найдена, когда мы ближе подойдем к тому источнику, из которого возникает весь наш опыт, т. е. когда обратим внимание на измерение оптических явлений и включим в круг исследований измерительные инструменты. Это шаг огромной принципиальной важности; он может быть определен как введение в физику понятия целостности. Соответственно этому для полного понимания законов оптических явлений недостаточно рассмотреть физические процессы в местах возникновения и распространения света, необходимо также исследовать особенности измерительного процесса. Оптические измерительные инструменты не являются просто пассивными «приемниками», которые только регистрируют попадающие на них лучи; они активно участвуют в процессе измерения, оказывают причинное влияние на результат. Лишь вместе с измерительными инструментами рассматриваемая физическая система образует закономерное целое.

Как идти по этой дороге дальше вперед? Это трудный вопрос будущего

развития науки. Чтобы показать значение этой проблемы, перейдем от частного случая оптики к более общей проблеме.

Способны ли мы вообще с уверенностью предсказать будущие изменения какой-либо научной идеи? Можно ли, хотя бы с некоторым приближением, говорить о закономерности в развитии научных идей? Такое предположение возникает при общем взгляде на исторический ход вещей. Вспомним, что некоторые великие идеи, предсказанные слишком рано и не понятые современниками, вели сначала скрытое существование; потом, когда человечество созрело для их принятия, эти идеи внезапно выступали одновременно в различных местах и подвергались общественному обсуждению. Например, следы принципа сохранения энергии можно найти в глубокой древности, но лишь в середине прошлого века этот принцип получил научную формулировку одновременно и независимо друг от друга у четырех — шести исследователей. Не будет слишком смелым утверждение о том, что принцип сохранения энергии увидел бы свет несколько позже, если бы в то время не было бы Майера, Прескотта Джоуля, Кольдинга, Гельмгольца. Я осмеливаюсь сделать предположение, что подобное утверждение относится также к возникновению теории относительности и теории квант. Необходимость такого развития я вижу в том, что благодаря расширению экспериментального искусства и уточнению методов измерения теоретическое исследование до известной степени автоматически двигается в определенном направлении.

Однако было бы неправильным думать, что можно дать какую-то точную формулу для будущего развития законов возникновения и влияния научных идей. Ведь в последнем счете новая идея возникает в воображении ее создателя, и поэтому всякое исследование, даже в тончайшей науке — математике, имеет иррациональный момент, связанный с духовным обликом исследователя.

Если мы вспомним, что каждая идея связана с определенным переживанием, то тогда станет естественным и понятным, что как раз наше время, богатое новыми, взаимно переплетающимися событиями в науке, представляет особенно благоприятные условия для появления новых идей.

Если мы дальше подумаем о том, что при формулировке идеи постоянно сопоставляются два различных события, то уже на основании формальных правил комбинаторики получается, что число вообще возможных идей еще многообразнее, чем число имеющихся для выбора событий.

Для объяснения современной богатой продукции научных идей может служить также то обстоятельство, что при широко распространенной безработице некоторые люди с богатыми духовными запросами, ощущающие потребность в продуктивной деятельности, ищут спасительного выхода из пустоты и обыденной жизни в занятии общетеоретическими и философскими проблемами. К сожалению, при этом получают ценные результаты только в очень редких случаях. Без преувеличения я могу сказать, что едва ли бывает неделя, в течение которой я бы не получал

несколько более или менее длинных сочинений от людей различных специальностей — учителей, служащих, литераторов, юристов, врачей, инженеров, архитекторов — с просьбой высказать мнение по поводу их работ, что, конечно, отнимает у меня немало рабочего времени.

Все эти сочинения по их содержанию можно разделить на два класса. К первому классу относятся совершенно наивные работы, авторы которых совсем не думают о том, что новая научная идея, если она применима, должна опираться на определенные факты, что для ее формулировки во всяком случае необходимо определенное специальное знание явлений. Вместо этого им кажется, что они могут непосредственно, путем некой гениальной интуиции, угадать истину, не обращая внимания на факты; они не понимают, что всем великим открытиям всегда предшествовал период напряженной специальной работы, и воображают, что как раз им, благодаря счастливой случайности, упал прямо на колени страстно ожидаемый плод, подобно тому, как сидевшему под яблоней Ньютону пришла на ум идея всеобщего тяготения. При этом самое большое зло заключается в том, что такие фантазеры ничего не могут достигнуть; они остаются на поверхности, никогда не проникая вглубь из-за отсутствия у них научного образования. Нельзя недооценивать имеющуюся здесь опасность. Именно потому, что у современной молодежи интерес к общим вопросам, к получению удовлетворительного мировоззрения возрос (и это надо приветствовать), необходимо всегда подчеркивать, что мировоззрение совершенно повисает в воздухе и легко может быть разрушено, если оно не основано на твердой почве действительности, а поэтому каждый, кто хочет выработать свое научное мировоззрение, должен сначала овладеть данной областью фактов.

Конечно, в настоящее время невозможно одному человеку изучить даже до известной степени все отрасли науки, и во многих случаях приходится пользоваться источниками из вторых рук. Поэтому необходимо тем упорнее требовать, чтобы человек, по крайней мере в одной области, чувствовал себя свободно и имел самостоятельное мнение о вещах. Я как работник философского факультета выдвигаю требование, чтобы каждый, кто получает докторскую степень, имел основательные знания по крайней мере в одной специальной науке. Несущественным при этом является то, какая именно специальность естественных или общественных наук будет избрана.

Если в упомянутой группе произведений ясно обнаруживается отсутствие их ценности, то другая группа сочинений привлекает к себе большее внимание. Чем уже становится в наше время специализация, тем сильнее ощущается потребность выйти за границы узкой области и применить добытые в ней знания в другой научной области. Так, исследователь охотно связывает две далеко лежащие друг от друга области знания при помощи внезапно появившейся у него идеи и применяет последнюю как мост, посредством которого можно перенести закономерности и методы, с которыми он хорошо знаком в своей собственной области,

в другую область для решения стоящих в ней проблем. Например, у математиков, химиков и физиков часто встречается склонность применить их точные методы для объяснения биологических, психологических или социологических вопросов. Но здесь необходимо поразмыслить над тем, достаточно ли крепок вновь созданный из идей мост, поскольку хорошо укреплена только одна из его опор. Для достижения поставленной цели необходимо, чтобы и другая опора покоилась на твердом основании. Говоря конкретней, недостаточно, если богатый идеями исследователь имеет большие знания в своей собственной области; он должен быть также хорошо знаком с фактами и проблемами в той области, где он хочет применить свои идеи. Необходимо особо подчеркнуть это требование потому, что каждый специалист склонен переоценивать значение своей области, в особенности тогда, когда он длительно работает в ней и преодолевает большие трудности. Если ему посчастливилось найти решение проблемы, то он легко переоценивает важность полученного результата и применяет его к тем случаям, где господствуют совсем другие отношения.

Нельзя забывать, что исследователи в других областях работают с такой же тщательностью и с не меньшими трудностями, хотя и при помощи других методов. Это должны помнить те исследователи, которые стремятся добиться в науке более общей точки зрения, чем та, которую может дать им узкая специальность. История любой науки свидетельствует о том, что часто на это обращают мало внимания. Сейчас, когда я намереваюсь привести несколько примеров, подтверждающих это положение, я опять буду пользоваться физикой, чтобы не впасть в ту самую ошибку, против которой я только что сделал предупреждение.

Среди общих понятий физики нет ни одного, которое с большим или меньшим успехом не было бы уже перенесено на другие области при помощи какого-либо сочетания идей, внушаемого зачастую внешними обстоятельствами, даже случайностями терминологии. Так, слово «энергия» приводит к тому, что соответствующее физическое понятие и связанный с ним физический закон сохранения энергии применяется также к психологии; в этой связи даже делалась вполне серьезная попытка подчинить происхождение и меру человеческого счастья определенным математически формулированным законам. На том же уровне стоят также попытки применить принцип относительности вне физики, например в эстетике или даже в этике. Нет большего заблуждения, чем бессмысленное выражение «Всё относительно». Оно неправильно уже внутри самой физики. Всё так называемые универсальные константы, как масса или заряд электрона или протона, или элементарный квант действия, являются абсолютными величинами: они представляют собой устойчивые неизменные строительные камни для атомистики. Конечно, часто бывало, что величина, вначале рассматриваемая как абсолютная, позже оказывалась относительной; но при этом она всегда сводилась к другим, более глубоко лежащим абсолютным величинам. Без предпосылки существования аб-

солютных величин вообще не может быть определено ни одно понятие, не может быть построена ни одна теория.

Второе начало термодинамики — принцип возрастания энтропии — также нашло многочисленные толкования вне физики. Этот закон, утверждающий, что все тепловые процессы имеют одностороннее направление, пытались применить и в области биологии, и в учении о развитии. Но это была совершенно неудачная попытка, особенно тогда, когда со словом «развитие» связывали понятие прогресса, т. е. изменения в восходящем направлении, усовершенствования, обогащения.

Принцип энтропии по своему содержанию является вероятностным законом и утверждает по существу только то, что за менее вероятным состоянием следует более вероятное состояние. Если хотят толковать этот закон биологически, то скорее можно говорить о дегенерации, чем об усовершенствовании. Ведь беспорядочное, обыденное, обыкновенное всегда с самого начала более вероятно, чем упорядоченное, прекрасное, выдающееся.

К рассмотренным выше примерам ложных идей можно присоединить еще другой класс идей, а именно тех, которые, строго говоря, вообще не имеют никакого смысла, но, однако, также играют в физике немалую роль. Так, например, сравнение движения электрона вокруг атомного ядра с движением планеты вокруг Солнца привело к вопросу о положении и скорости электрона, в то время как более позднее исследование показало, что на эти вопросы совсем нельзя дать аналогичных ответов. Из этого примера мы видим, как вдумчиво надо переносить понятия и законы из одной области в другую и какую осторожность надо проявлять при формулировке и проверке какой-либо новой идеи.

Этот вопрос имеет и свою принципиальную оборотную сторону. Если бы мы принимали новую научную идею только тогда, когда ее оправдание было бы окончательно обоснованно, тогда мы должны были бы с самого начала требовать, чтобы она имела ясно понимаемый смысл. Такой путь мог бы принести только большой вред развитию науки. Мы никогда не должны забывать, что как раз часто бывало так, что идея без ясного смысла давала сильнейший толчок развитию науки. Из идеи жизненного эликсира и превращения различных веществ в золото возникла наука химия; из идеи *perpetuum mobile* выросло понимание того, что такое энергия; идея абсолютной скорости Земли дала толчок к установлению теории относительности; из идеи движения электронов, подобного движению планет, возникла атомная физика. Это те факты, которые нельзя недооценивать и над которыми надо призадуматься; они ясно показывают, что и в науке большое значение имеет правило — только смелые побеждают. Общим местом является положение о том, что для достижения успеха надо ставить цели несколько выше, чем те, которые в настоящее время могут быть достигнуты.

В свете этих размышлений научные идеи предстают перед нами совсем с новой стороны. Мы видим, что значение научной идеи часто коре-

нится не в истинности ее содержания, а в ее ценности. Это имеет значение также для идеи реальности внешнего мира и идеи причинности. В отношении этих идей имеет смысл не вопрос — истинно или ложно? — а вопрос — ценно или не ценно для науки? Но если мы подумаем о том, что понятие ценности было как раз всегда совершенно чуждо по своей сущности такой объективной науке, как физика, то это обстоятельство покажется особенно поразительным, и возникает вопрос, как понять то, что значение физической идеи только при учете ее ценности может быть полностью исчерпано.

Здесь, как мне кажется, открывается опять только тот путь, по которому мы уже раньше следовали в частном случае оптической проблемы. Не только для физики, но и для любой другой области науки имеют силу положения о том, что мы всегда возвращаемся к источнику, из которого возникает вся наука. Это понятие целостности.

Подобно тому как физический процесс принципиально не может быть отделен от измерительного инструмента или органа чувств, при помощи которого он воспринимается, так же наука принципиально не может быть отделена от исследователей, которые ею занимаются.

Когда в физике экспериментально исследуется какой-либо процесс, то на него тем сильнее влияет акт измерения, чем в большие детали вникает исследователь; физиолог, разлагающий живой организм на его тончайшие части, тем самым повреждает или убивает его; подобно этому философ, оценивающий новую научную идею только постольку, поскольку ее смысл может быть ясно понят, задерживает стремление науки к дальнейшему прогрессу. Поэтому позитивизм, который отклоняет любую трансцендентальную идею, не менее односторонен, чем метафизика, которая недооценивает единичные опыты. Оба способа рассмотрения имеют свое оправдание и могут быть последовательно применены. Но в их крайнем выражении они оба действуют отрицательно на прогресс науки, так как запрещают с самого начала принципиальные вопросы, хотя и с прямо противоположных точек зрения: позитивизм — потому что такие вопросы не имеют смысла, метафизика — потому что она на них уже ответила. Борьба этих двух направлений никогда не будет решена в пользу одной из партий. История показала, что постоянно происходят колебания в ту или другую сторону. Сто лет назад метафизика имела безусловное превосходство, теперь корона досталась позитивизму, но она также недостаточно им заслужена.

Пожалуй, никто не ощущал так глубоко этот постоянный антагонизм, как Гёте, который всю свою жизнь обращал на него внимание и говорил о нем много раз в непревзойденной форме. Он искал преодоления этого антагонизма путем введения понятия целостности, которое позволяет учесть оба противоположных воззрения.

Конечно, даже всеобъемлющий гений Гёте был исторически обусловлен. Его непризнание различия лучей света во внешнем мире от световых ощущений в сознании не соответствовало тогдашним блестящим успехам

физической оптики. Но в наше время введение его идеи целостности в физику означает принципиальное подтверждение его физического способа мышления.

Так обнаруживает наука в своих глубочайших недрах иррациональное ядро, которое уже раньше выступало в нашем обсуждении и которое не может быть уничтожено никакими умственными усилиями, как это теперь часто пытаются сделать, и никакими ограничениями задач науки. Кому это кажется удивительным и неубедительным, тот должен подумать, что собственно ничего иного и не может быть. При более близком рассмотрении нетрудно заметить, что любая наука, будь это наука о природе или духе, начинает понимать свою задачу совсем не с начала, но, так сказать, в середине, и что она должна трудолюбиво искать ее без перспективы когда-либо вполне ее постигнуть. Наука находит понятия, с которыми она работает, неготовыми; она впервые их искусственно создает и только постепенно совершенствует. Наука возникает из жизни и возвращается обратно в жизнь. И она получает стимул, единство и развитие из идей, которые в ней господствуют. Эти идеи являются тем источником, из которого исследователь черпает проблемы; последние непрерывно побуждают его к работе и открывают ему глаза на правильное объяснение найденных результатов. Без идей исследование было бы бесплановым, и энергия растрачивалась бы попусту. Лишь идеи делают экспериментатора — физиком, хронолога — историком, исследователя рукописей — филологом. При этом, как мы видели, не всегда ставился вопрос, является ли идея истинной или ложной и даже обладает ли она вообще ясным смыслом, но скорее о том, способствует ли она плодотворной работе. Ведь труд в области науки, так же как во всех областях культурного развития, является единственным несомненным критерием здоровья и успеха как в жизни отдельного лица, так и в жизни всего общества. Поскольку немецкий народ всегда трудится, мы не сомневаемся в наступлении лучшего будущего, несмотря на все современные трудности. Поэтому мне хотелось бы кратко закончить обзор о происхождении и влиянии научных идей теми словами, которые восхваляют победу в науке и которые Общество немецких инженеров, мудро оценивая свое влияние и практическое значение, написало как девиз на своем знамени: «Исследование вызывается насущной потребностью».

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ПОСТЕПЕННОЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ КВАНТ*

Если я правильно понимаю смысл принятого мною на сегодня обязательства прочесть публичный доклад относительно моих работ, то, думаю, ничто не может лучше соответствовать выполнению этой задачи, важность которой подчеркивается для меня чувством благодарности к великодушному основателю этого учреждения, как попытка набросать в общих чертах историю возникновения теории квант и дать вам приблизительно картину развития этой теории до настоящего времени и ее теперешнее значение для физики.

Когда я оглядываюсь на времена 20-летней давности, — времена, когда впервые из ряда опытных фактов начали вырисовываться понятия и величина физического кванта действия, и на долгий извилистый путь, приведший в конце концов к ее открытию, то все это кажется мне теперь новой иллюстрацией к давно сказанным словам Гёте, что человек заблуждается, покуда у него есть стремления. И вся напряженная работа духа могла бы показаться прилежному исследователю тщетной и безнадёжной, если бы иногда поразительные факты не давали ему в руки неопровержимого доказательства того, что он в конце своего тернистого и извилистого пути по крайней мере хоть на шаг приблизится к истине. Преследование определенной цели, далекий свет которой не меркнет от первых неудач, является необходимой предпосылкой, хотя далеко не гарантией успеха.

Для меня такой целью уже давно было решение вопроса о распределении энергии в нормальном спектре лучистой теплоты. С тех пор как Густав Кирхгоф показал, что свойства теплового излучения, которое образуется в пустом пространстве, ограниченном любыми равномерно нагретыми поглощающими и излучающими телами, вполне независимы от природы этих тел, было доказано существование некоторой универсальной функции, зависящей только от температуры и длины волны, но никоим образом не от особенных свойств какого-либо вещества; и отыскание этой замечательной функции сулило более глубокое проникновение в сущность связи между энергией и температурой, связи, которая является главной проблемой термодинамики, а следовательно, и всей молекуляр-

* *M. Planck*. *Physikalische Abhandlungen*, Bd. III, S. 121—136. Нобелевская речь, произнесенная в Стокгольме 2 июля 1920 г. в Шведской академии наук. Перевод В. К. Семенченко.

ной физики. Для решения этой задачи не оставалось иного пути, как выбрать из всех различных, встречающихся в природе тел какое-нибудь одно с определенной испускающей и поглощательной способностью и вычислить свойства теплового излучения, находящегося с ним в состоянии стационарного обмена энергией. Тогда, по теореме Кирхгофа, это излучение не должно зависеть от свойств тела.

Телом, особенно пригодным для этой цели, показался мне линейный осциллятор Генриха Герца, законы излучения которого при данном числе колебаний незадолго до этого были Герцем вполне установлены. Если в пустом пространстве, окруженном зеркальными стенками, находится некоторое число таких осцилляторов, то они, так же как и акустические резонаторы и камертоны, будут, поглощая и испуская электромагнитные волны, обмениваться друг с другом энергией, и в конце концов в этом пустом пространстве установится стационарное, так называемое черное излучение, соответствующее закону Кирхгофа. Тогда я предавался надеждам, кажущимся теперь, конечно, немного наивными, что законов классической электродинамики, взятых в общем виде и освобожденных от специальных гипотез, достаточно, чтобы понять важнейшее в рассматриваемом процессе и достичь, таким образом, желанной цели. Поэтому я сначала вывел законы излучения и поглощения линейного резонатора из возможно более общих основных положений; при этом я фактически действовал обходным путем, которого мог бы вполне избежать, применяя электронную теорию Г. А. Лоренца, в то время в сущности уже законченную. Но так как я не вполне доверял электронной гипотезе, то предпочел рассматривать энергию, входящую и выходящую из шаровой поверхности, описанной определенным радиусом около резонатора. При этом рассматриваются только процессы в пустоте, знания которых достаточно, чтобы вывести необходимые заключения об изменении энергии резонатора.

Плодом этого ряда исследований — причем некоторые из них могли быть проверены сравнением с опытными данными, именно с измерениями затухания, произведенными Бьеркнесом, и при этом подтвердились — было установление общей зависимости между энергией резонатора с определенным собственным периодом и энергией излучения соответствующей спектральной области в окружающем поле при стационарном обмене энергии. При этом получился замечательный результат, что это отношение совершенно не зависит от природы резонатора, даже от его постоянной затухания — обстоятельство, особенно благоприятное и радостное для меня, так как благодаря ему всю проблему можно было упростить, заменяя энергию излучения энергией резонатора, отчего запутанная система со многими степенями свободы заменялась простой системой с одной-единственной степенью свободы.

Конечно, этот результат обозначал не более как подготовительный шаг к одолению самой проблемы, которая теперь казалась еще неприступнее в своей страшной высоте. Первая попытка завоевать ее не удалась,

так как моя первоначальная робкая надежда на то, что испускаемое резонатором излучение будет каким-нибудь характерным образом отличаться от поглощаемого, благодаря чему явилась бы возможность вывода дифференциального уравнения, интегрированием которого можно было бы получить особенные условия для свойств стационарного излучения, оказалась обманчивой. Резонатор реагировал только на те лучи, которые он сам испускал, и оказывался совершенно нечувствительным к соседним областям спектра.

К тому же мое утверждение, что резонатор может производить одностороннее, следовательно, необратимое действие на энергию окружающего поля излучения, вызвало энергичные возражения со стороны Людвига Больцмана, доказывавшего со всей своей зрелой опытностью в таких вопросах, что по законам классической динамики каждый из рассмотренных мною процессов может идти также и в совершенно противоположном направлении таким образом, что излученная резонатором шаровая волна, перемещаясь обратно, снаружи внутрь в виде непрерывно уменьшающихся шаровых поверхностей, сгустится на резонаторе и будет опять поглощена им, благодаря чему энергия, ранее им поглощенная, будет снова испускаться в пространство по тому же направлению, по которому она пришла; и если даже я могу исключить подобные отдельные явления, как направленная внутрь шаровая волна, введением ограничительного предположения, а именно гипотезы естественного излучения, то все-таки из этого анализа выясняется все отчетливее, что для полного понимания сущности всего вопроса недостает еще важного связующего звена.

Тогда мне не осталось ничего другого, как попытаться одолеть эту задачу с противоположной стороны — термодинамической, где я с самого начала чувствовал себя более твердо. Здесь мне помогли мои более ранние работы по второму началу термодинамики, а именно тем, что я сразу установил отношение между энергией резонатора и его энтропией и даже не самой энтропией, но ее второй производной по энергии, ибо эта производная обладает прямым физическим значением для необратимости обмена энергией между резонатором и излучением. Так как я в то время был настроен еще слишком феноменологически, чтобы задаться вопросом о связи между энтропией и вероятностью, то я обратил прежде всего внимание на непосредственные результаты опыта. В 1899 г. наиболее интересным представлялся только что выведенный Вином закон распределения энергии, экспериментальной проверкой которого были заняты Пашен в Высшей школе в Гаттсхове и Луммер и Прингсхейм в Государственном физическом институте в Шарлоттенбурге. Этот закон представляет зависимость интенсивности излучения от температуры при помощи показательной функции. Вычисляя обусловленную им связь между энтропией и энергией резонатора, получаем замечательный результат, что обратная величина упомянутой выше производной, которую я обозначу здесь через K , пропорциональна энергии. Это весьма простое отношение может считаться вполне адекватным выражением закона распределения энергии

Вина, потому что при помощи общеизвестного закона смещения Вина оно вместе с зависимостью от энергии дает непосредственно и зависимость от длины волны.

Поскольку при решении всей этой задачи речь шла об универсальном законе природы и так как я тогда, как и теперь, держался мнения, что закон природы выражается тем проще, чем более общим он является, причем, конечно, вопрос, какую формулировку считать более простой, не всегда может быть решен бесспорно и окончательно, то я полагал одно время, что в положении о пропорциональности величины R и энергии нужно видеть основу всего закона распределения энергии. Но такое предположение вскоре оказалось несостоятельным перед результатами новых измерений. Именно тогда как для небольших значений энергии и для коротких волн закон Вина вполне подтвердился и в дальнейшем, для более длинных волн Луммер и Прингсхейм установили заметные отклонения, а затем измерения, произведенные Рубенсом и Курльбаумом с инфракрасными остаточными лучами плавикового шпата и каменной соли, обнаружили отношения совершенно другого рода, но также чрезвычайно простые, которые характеризуются тем, что величина R пропорциональна не энергии, а квадрату энергии, притом тем точнее, чем к большим энергиям и длинам волн мы переходим.

Таким образом, прямым опытом для функции R были определены две границы: для малых энергий — пропорциональность энергии, для больших энергий — пропорциональность квадрату энергии. Ничего не было проще, как приравнять для общего случая величину R к сумме двух членов: одного, содержащего энергию в первой степени, другого — во второй, таким образом, чтобы для малых энергий имел перевес первый член, для больших — второй, и таким образом была найдена новая формула излучения, которая вполне удовлетворительно выдерживала до сих пор экспериментальную проверку. Конечно, и сейчас нельзя говорить об окончательном подтверждении ее опытом, и весьма желательна новая проверка.

Но даже если бы эта формула излучения оказалась абсолютно точной, то она имела бы очень ограниченное значение — только как счастливо отгаданная интерполяционная формула. Поэтому я со дня ее нахождения был занят задачей установления ее истинного физического смысла, и этот вопрос привел меня к рассмотрению связи между энтропией и вероятностью, т. е. к Больцмановскому образу мыслей. После нескольких недель напряженнейшей в моей жизни работы темнота рассеялась и наметились новые, неподозреваемые раньше дали.

Разрешу себе здесь небольшое отступление. По Больцману, энтропия является мерой для физической вероятности, и сущность второго начала термодинамики состоит в том, что в природе какое-либо состояние встречается тем чаще, чем оно вероятнее. Но в природе измеряется всегда не самая энтропия, а только разность энтропий, поэтому без известного произвола нельзя говорить об энтропии какого-нибудь состояния. Однако все-таки рекомендуется вводить определенную абсолютную величину

энтропии, исходя из того соображения, что посредством нее можно известные общие теоремы формулировать особенно просто. Здесь дело обстоит, насколько я могу судить, так же, как и с энергией, где мы обычно измеряем только ее разности. Поэтому раньше вводили в вычисления не энергию, а работу, и еще Эрнст Мах, который много занимался законом сохранения энергии, но избегал принципиально всех рассуждений, выходящих из области непосредственного наблюдения, всегда старался не говорить о самой энергии. В термохимии также придерживались вначале теплового эффекта, т. е. разности энергий, пока Вильгельм Оствальд не подчеркнул, что многие сложные рассуждения могут быть значительно сокращены, если вычислять не с калориметрическими цифрами, а с самими энергиями. Добавочная постоянная, остававшаяся еще неопределенной в выражении энергии, была окончательно определена теоремой теории относительности о пропорциональности между энергией и инерцией¹.

Так же, как для энергии, можно теперь определить абсолютное значение и для энтропии, и, следовательно, для физической вероятности, определяя добавочную постоянную из условия, что энтропия исчезает вместе с энергией. На основании подобных рассуждений для вычисления физической вероятности определенного распределения энергии в системе резонаторов получается относительно простой прием комбинаторики, который прямо приводит к выражению энтропии, обусловленному законом излучения, и после многих испытанных разочарований мне доставило особенное удовлетворение, что Людвиг Больцман выразил свой интерес и принципиальное согласие с выбранным мной ходом мыслей в письме, которым он ответил на присылку моей работы.

Чтобы провести количественно упомянутое вычисление вероятности, необходимо знание двух универсальных постоянных, каждая из которых имеет самостоятельный физический смысл. Поэтому их определение из закона излучения делает возможным и решение вопроса, представляет ли весь этот способ только искусственный вычислительный прием или он имеет определенный физический смысл. Первая постоянная — более формального характера, она связана с определением температуры. Определяя температуру как среднюю кинетическую энергию одной молекулы идеального газа, т. е. ничтожно малую величину, мы получаем для этой постоянной значение $2/3$. В общепринятых же единицах температуры эта константа, напротив, принимает чрезвычайно малое значение, которое, естественно, стоит в тесной связи с энергией одной молекулы и точное значение которой приводит поэтому к вычислению массы одной молекулы и связанных с ней величин. Эта постоянная часто обозначается как больцмановская постоянная, хотя сам Больцман никогда не вводил ее, насколько я знаю; это странное обстоятельство объясняется тем, что Больцман, как это, по-видимому, следует из его случайных высказываний, совершенно не думал о возможности точного измерения этой постоянной. Ничто не может лучше ил-

¹ Абсолютная величина энергии равна произведению массы на квадрат скорости света.

люстрировать успехи, достигнутые в последние 20 лет искусством экспериментирования, чем факт, что теперь открыт не один, а множество методов измерения массы одной молекулы почти с такой же точностью, как и массы планеты.

В то время когда я произвел соответствующее вычисление исходя из формулы закона излучения, точная проверка полученного числа была вообще невозможна, и не оставалось ничего другого, как определить допустимый порядок его величины. Однако вскоре Резерфорду и Гейгеру удалось определить путем непосредственного счета α -частиц значение элементарного электрического заряда в $4,65 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, согласие которого с вычисленным мной числом $4,69 \cdot 10^{-10}$ может рассматриваться как решающее подтверждение правильности моей теории. Впоследствии методы, разработанные Регенером, Милликеном и другими, привели к небольшому повышению этого значения.

Гораздо труднее было истолковать значение второй универсальной постоянной закона излучения, которую я назвал элементарным квантом действия, так как она представляет произведение энергии и времени, равное по первому вычислению $6,55 \cdot 10^{-27}$ эргам в секунду. Она была совершенно необходима для получения правильного выражения энтропии, так как только при ее помощи можно было установить величину «элементарных областей» вероятности; однако она упорно не поддавалась никаким попыткам уместить ее в каком-нибудь подобающем виде в рамки классической теории. При больших энергиях или больших периодах времени, пока их можно было рассматривать как бесконечно малые, все было в полном порядке, но в общем случае в каком-нибудь месте вдруг обнаруживался разрыв, который становился все шире при переходе к более слабым и быстрым колебаниям. Крушение всех попыток перебросить мост через возникшую пропасть вскоре уничтожило все сомнения: или квант действия был фиктивной величиной — тогда весь вывод закона излучения был принципиально иллюзорным и представлял просто лишенную содержания игру в формулы, или при выводе этого закона в основу была положена правильная физическая мысль — тогда квант действия должен был играть в физике фундаментальную роль, тогда появление его возвещало нечто совершенно новое, дотоле неслыханное, что, казалось, требовало преобразования самых основ нашего физического мышления, покоившегося, со времен обоснования анализа бесконечно малых Ньютоном и Лейбницем, на предположении о непрерывности всех причинных связей.

Опыт решил в пользу второй альтернативы. Но тем, что это произошло так скоро и решительно, наука обязана не подтверждению закона распределения энергии теплового излучения, тем более не данному мною специальному способу вывода этого закона; она обязана этим работам тех неустанно стремившихся вперед ученых, которые пользовались в своих исследованиях понятием кванта действия. Первый шаг в этой области был сделан А. Эйнштейном, который, с одной стороны, указал на то, что для ряда замечательных наблюдений над действиями света, такими, как

явление Стокса, испускание электронов, ионизация газов, по-видимому, можно получить простое объяснение, если ввести обусловливаемые квантом действия кванты энергии. С другой стороны, отождествляя выражение энергии системы резонаторов с энергией твердого тела, он получил формулу для теплоемкости твердого тела, дающую в общем правильное представление об изменениях теплоемкости, особенно об ее уменьшении при падении температуры. При этом поднято было немало различных вопросов, всесторонняя точная разработка которых с течением времени вызвала к жизни обширный ценный материал. Даже приблизительно полный обзор множества выполненных здесь работ не может входить в мою задачу; речь может идти лишь о том, чтобы отметить важнейшие характерные этапы на пути развивающейся науки.

Сначала — о термических и химических явлениях. Что касается теплоемкости твердого тела, то вывод Эйнштейна, основанный на предположении одного-единственного собственного колебания атома, был распространен Борном и Карманом на случай собственных колебаний различного рода, ближе соответствующий действительности, а П. Дебай получил при помощи смелого упрощения предложений о характере собственных колебаний относительно простую формулу для теплоемкости твердого тела, которая, особенно для низких температур, не только давала совершенно те же значения, как и измеренные Нернстом и его учениками, но и хорошо согласовалась с упругими и оптическими свойствами тела. Также выяснилось и значение кванта действия для теплоемкости газов. Еще раньше Нернст указал на то, что кванту энергии колебания должен соответствовать квант энергии вращения, и поэтому можно было ожидать, что и вращательная энергия молекулы газа исчезает при низких температурах. Измерения теплоемкости водорода Эйкезом подтвердили это заключение, и если вычисления Эйнштейна, Штерна, Эренфеста и других до сих пор не дали удовлетворительного согласия, то причиной этого, понятно, является наше еще далеко не полное знание модели молекулы водорода. После работ Н. Бьерума, Е. Бар, Г. Рубенса и Г. Геттнера и других о полосах поглощения инфракрасной части спектра нельзя больше сомневаться в том, что в природе действительно существуют системы, подчиняющиеся квантовым условиям вращения газовых молекул, хотя до сих пор еще нельзя было дать всесторонне исчерпывающего объяснения этих замечательных ротационных спектров.

Поскольку в конце концов все свойства химического сродства какого-либо вещества обусловлены его энтропией, то квантово-теоретическое вычисление энтропии дает возможность подхода ко всем проблемам учения о химическом сродстве. Абсолютное значение энтропии газа характеризуется химической константой Нернста, которую Сакур вычислил прямо, при помощи приема комбинаторики, подобного примененному к осцилляторам, а Г. Тетроде определил посредством рассмотрения процесса испарения разность энтропий в газообразном и твердом состоянии в приложении к данным, полученным им из измерений.

Если в рассмотренных до сих пор случаях дело шло всегда о состояниях термодинамического равновесия, для которых измерения могут дать лишь статистические средние значения, относящиеся к большим периодам времени и многим частицам, то наблюдение столкновений электронов вводит нас в детали динамики исследуемых процессов, и поэтому произведенное Дж. Франком и Г. Герцем определение так называемого резонансного потенциала или той критической скорости, которой по меньшей мере должен обладать электрон, чтобы при столкновении с нейтральным атомом побудить его к испусканию одного светового кванта, дает метод измерения кванта действия, прямее которого невозможно и желать. Точно так же и для рентгеновского спектра можно, по исследованиям Вебстера, Вагнера и других, найти соответствующие методы, которые приводят к вполне согласным результатам.

Испускание светового кванта при столкновениях электронов представляет собой процесс, обратный испусканию электронов при облучении световыми, рентгеновскими и γ -лучами, и здесь кванты энергии, выражающиеся через квант действия и частоту колебания, играют характерную роль, как это уже раньше можно было понять из поразительного факта, что скорость испускаемых электронов зависит не от интенсивности освещения, но только от цвета падающего света.

Вышеупомянутое эйнштейновское отношение к световым квантам подтвердилось и количественно, как это было установлено Милликеном посредством измерения скорости, с которой вылетает испускаемый электрон, в то время как Варбург нашел значение светового кванта для начального периода фотохимических реакций.

Если приведенные мной до сих пор взятые из различнейших областей физики опытные факты представляют подавляющий материал в пользу существования кванта действия, то с обоснованием и развитием теории атома Нильсом Бором гипотеза квант получила еще более прочную основу. В кванте действия этой теории суждено было найти долго искавшийся ключ к воротам в чудесную страну спектроскопии, которые со времени открытия спектрального анализа упорно не поддавались всем попыткам отворить их. Как только путь освободился, полился целый поток новообретенных познаний обо всей этой области, равно как и о соседних областях физики и химии. Первым блестящим достижением было получение формулы серии Бальмера для водорода и гелия, включительно до выражения универсальных постоянных Ридберга через хорошо известные величины, причем даже небольшая разница этих постоянных для водорода и гелия оказалась необходимо обусловленной слабым движением тяжелого атомного ядра. Это закончилось открытием других серий в оптическом и рентгеновском спектрах при помощи всегда плодотворного комбинационного принципа Ритца, только теперь понятого во всем своем значении.

После того как Зоммерфельд показал, что при надлежащем распространении закона распределения квант на систему со многими степенями свободы, при условии учета измеяемости массы, требуемой теорией отно-

сительности, получается волшебная формула, по которой спектры водорода и гелия должны были открыть загадку своей тонкой структуры, насколько она вообще могла быть определена измерениями Пашена, тончайшими из всех ныне возможных (достижение, вполне равноценное знаменитому открытию планеты Нептуна, существование и элементы орбиты которой были вычислены Леверье раньше, чем ее видел человеческий глаз), — после всего этого даже те, кто, видя количественные совпадения, которые при чрезвычайной точности спектроскопических измерений должны быть особенно убедительны, все еще склонялись считать все это игрой случая, в конце концов принуждены были оставить последние сомнения. Идя дальше по этому пути, Эпштейн добился полного объяснения эффекта Штарка — расщепления спектральных линий в электрическом поле. Дебай раскрыл простое значение исследованной Манне Зигбаном К-серии рентгеновского спектра; за этим следует ряд исследований, более или менее успешно раскрывающих тайны строения атома.

После всех этих результатов, для полного изложения которых нужно было бы привлечь еще много громких имен, судье, не желающему пренебрегать фактами, не остается ничего другого, как дать кванту действия (который среди пестрого множества различных процессов в каждом отдельном случае всегда появлялся как одна и та же величина, именно $6,54 \cdot 10^{-27}$ эргов в секунду) полные права гражданства в системе универсальных физических постоянных. Должно показаться странным совпадением, что в то время, когда мысль об общей относительности проложила себе свободную дорогу и достигла неслыханных успехов, природа открыла как раз там, где этого менее всего можно было ожидать, нечто абсолютное, некую действительно неизменную единицу измерения, посредством которой можно величину действия, содержащуюся в пространственно-временном элементе, выразить совершенно определенным, свободным от произвола числом, отчего она лишится своего относительного характера.

Конечно, введение кванта действия еще не создает никакой истинной теории квант. Может быть, путь, который еще остался для исследования, не менее далек, чем путь от открытия скорости света Олафом Рёмером до обоснования теории света Максвеллом. Выше я уже касался трудностей, возникших с самого начала при введении кванта действия в установленную классическую теорию. С течением времени они скорее увеличились, чем уменьшились, и если за этот промежуток бурно несущееся вперед исследование на время перешло от них к текущим вопросам, то добросовестного систематика эти зияющие пустоты удручают еще мучительнее. То, что является в теории Бора основным предположением при установлении законов действия, складывается из известных гипотез, которые, без сомнения, каждым физиком прошлого поколения были бы совершенно отвергнуты. Можно еще считать приемлемым то, что известные, отмеченные совершенно определенными квантовыми условиями пути играют особенную роль; менее легко принять, что электроны,двигающиеся по этим путям с ускорением, не излучают совершенно никакой энергии. Но теоретик, воспи-

таннику классической школы, должно показаться чудовищным и неприемлемым требование, что четко определенная частота испускаемого светового кванта должна быть иной, чем частота излучающего электрона.

Но дело решают цифры, и вследствие этого теперь роли постепенно изменились по сравнению с прошлым. Вначале речь шла о том, каким образом с большими или меньшими усилиями втиснуть новый чуждый элемент в рамки общепринятых теорий; теперь, завоевав надежное место, он, со своей стороны, перешел в нападение, и сейчас уже ясно, что эти старые рамки каким-нибудь образом будут им сломаны. Неясно еще только, где и в какой степени ему удастся сделать это. Если позволительно уже сейчас высказать мнение об ожидаемом исходе этой горячей битвы, то, кажется, все говорит за то, что из классических теорий великие принципы термодинамики и в теории квант не только сохранят в неприкосновенности свое центральное положение, но даже соответствующим образом расширят свои владения. То значение, которое принадлежало при обосновании классической термодинамики умственному эксперименту, теперь, в теории квант, принадлежит адиабатной гипотезе П. Эренфеста, и, подобно тому как Р. Клаузиусом за исходный пункт при измерении энтропии была введена теорема о возможности при подходящем подборе обратимого процесса перевести друг в друга два любых состояния материальной системы, новые идеи Бора открывают нам вполне соответствующий путь в глубь открытой им страны чудес.

Есть в особенности один вопрос, от исчерпывающего ответа на который мы должны, по моему мнению, ожидать значительных результатов. Что будет с энергией одного светового кванта после совершившегося полного испускания? Будет ли она, по волновой теории Гюйгенса, расширяться при дальнейшем распространении по всем направлениям, занимая все большее пространство и бесконечно утончаясь? Или, по ньютоновской теории истечения, она полетит, как брошенный снаряд, в одном направлении? В первом случае квант не был бы более в состоянии сконцентрировать свою энергию в одном месте пространства настолько, чтобы он смог освободить электрон, связанный с атомом, но во втором пришлось бы пожертвовать главнейшим триумфом теории Максвелла — непрерывностью между статистическим и динамическим полем, а вместе с этим и вполне разработанной до тончайших подробностей теорией интерференционных явлений. И то и другое следствие одинаково печально для теперешних теоретиков.

Но и здесь будет, как всегда: ни в каком случае не может быть сомнения, что наука преодолеет также и эту тяжелую дилемму; и то, что сегодня кажется нам непонятным, когда-нибудь будет казаться, с более высокой точки зрения, особенно простым и гармоничным. Но прежде чем эта цель будет достигнута, проблема кванта действия не перестанет побуждать и оплодотворять мысль исследователей, и чем большие трудности представятся в ее решении, тем важнее она окажется для расширения и углубления всего нашего физического знания.

ЕДИНСТВО ФИЗИЧЕСКОЙ КАРТИНЫ МИРА *

I

С давних времен, с тех пор, как существует изучение природы, оно имело перед собой в качестве идеала конечную, высшую задачу: объединить пестрое многообразие физических явлений в единую систему, а если возможно, то в одну-единственную формулу. При решении этой задачи издавна противостояли друг другу два метода, которые нередко соревновались между собой, а еще чаще взаимно исправляли и дополняли друг друга, в особенности для совместной работы в руках одного исследователя. Один из этих методов, более решительный, смело обобщает в одно целое результаты отдельных исследований и сразу ставит в центр внимания какое-нибудь понятие или один закон, которому и стремится подчинить с большим или меньшим успехом всю природу со всеми ее проявлениями. Так, у Фалеса Милетского — «вода», у Вильгельма Оствальда — «энергия», у Генриха Герца — «принцип прямейшего пути» играли всякий раз роль главного и центрального пункта физического мировоззрения, который должен объяснить и связать между собой все физические явления.

Второй метод осторожнее, скромнее и достовернее, но зато не ведет так быстро к цели, как первый, и потому получил признание значительно позднее. Он отказывается с самого начала от окончательных результатов и вносит в общую картину только те штрихи, которые представляются достоверно установленными на основании непосредственных опытов, а обобщение их предоставляет дальнейшему исследованию. Наиболее выразительную формулировку получил этот метод в известном определении, которое Густав Кирхгоф дал механике как «описанию» происходящих в природе движений. Оба метода взаимно дополняют друг друга, и физическое исследование не может отказаться ни от одного из них.

Но теперь я намерен вести речь не об этой двойной методике нашей науки. Я хотел бы обратить ваше внимание на более важный принципиальный вопрос о том, к каким результатам привела эта своеобразная методика и к каким результатам она должна привести в будущем. Никто не станет серьезно сомневаться в том, что физика сделала подлинные успехи в своем развитии, что мы с каждым десятилетием значительно лучше познаем природу. В этом может нас убедить один только взгляд на все расту-

* *M. Planck. Phys. Z., 1909, 10, 62—75.* Доклад, прочитанный в собрании естественно-научного факультета студенческой корпорации Лейденского университета. Перевод Л. Я. Штрума.

щие по числу и значению средства, при помощи которых человечество подчиняет природу своим целям. Но каково в общем направление, в котором развиваются эти успехи? Насколько мы действительно приблизились к конечной цели, к единой системе? Исследование этих вопросов должно иметь величайшее значение для всякого физика, который хочет сознательно следить за развитием своей науки. Если мы сумеем добиться ответа на этот вопрос, то мы будем также в состоянии отдать себе отчет и в другом вопросе, о котором ведется столько горячих споров: чем является по существу то, что мы называем физической картиной мира? Есть ли эта картина только целесообразное, но в сущности произвольное создание нашего ума или же мы вынуждены, напротив, признать, что она отражает реальные, совершенно не зависящие от нас явления природы?

Для того чтобы определить, в каком направлении происходит развитие физической науки, есть только один способ: сравнить современное состояние ее с тем, в котором она находилась в прежнее время. Если же спросить, какой внешний признак может дать лучшую характеристику данной стадии развития какой-нибудь науки, то я не могу указать более общего признака, чем тот способ, по которому наука определяет свои основные понятия и подразделяет свои различные области. Дело в том, что ясность и целесообразность определений и способ распределения материала нередко содержат в себе в неявной форме последние и самые зрелые результаты исследований.

Посмотрим теперь, как обстоит дело в этом отношении в физике. Прежде всего мы убеждаемся в том, что научное физическое исследование во всех его областях связано или с непосредственными практическими потребностями, или с особо выдающимися явлениями природы. Этим точкам зрения естественно соответствует первоначальное разделение физики и наименование отдельных ее областей. Так, например, геометрия возникла из искусства землемерия, механика — из учения о машинах, акустика, оптика, учение о теплоте — из соответствующих восприятий чувств, учение об электричестве — из любопытных наблюдений над натертым янтарем, теория магнетизма — из замечательных особенностей руды, найденной у города Магнезии. Соответственно тому, что весь наш опыт связан с ощущениями органов чувств, физиологический элемент оказывается преобладающим во всех физических определениях. Короче: вся физика, ее определения и вся ее структура, первоначально имела, в известном смысле, антропоморфный характер.

Насколько отличается от этого картина современной теоретической физики! Прежде всего она в целом имеет более объединенный характер. Число отдельных областей физики значительно уменьшилось, так как родственные области слились между собой: так, например, акустика целиком вошла в механику, магнетизм и оптика слились с электродинамикой. Это упрощение сопровождается заметным ослаблением роли исторически-человеческого элемента во всех физических определениях. Какой физик вспоминает еще в настоящее время по поводу электричества о натертом янтаре

или по поводу магнетизма — о малоазиатском месте нахождения первого естественного магнита? В физической акустике, оптике, учении о теплоте оказались исключенными именно ощущения отдельных органов чувств. Физические определения тона, цвета, температуры вовсе не заимствованы теперь от непосредственных восприятий соответствующих органов чувств. Тон и цвет определяются на основании числа колебаний или длины волны. Температура определяется теоретически при помощи абсолютной температурной шкалы, полученной на основании второго начала термодинамики; в кинетической теории газов температура определяется на основании живой силы движения молекул, а практически — по изменению объема вещества в термометре или же по указанию шкалы болометра или термоэлемента. Но о тепловом ощущении в связи с температурой вовсе нет речи.

Совершенно такая же судьба постигла понятие о силе. Слово «сила» первоначально, без сомнения, означало человеческую силу, соответственно тому обстоятельству, что первые и старейшие машины — рычаг, блок, винт — приводились в движение человеком или животным. Отсюда следует, что понятие о силе первоначально возникло из силового или мускульного чувства, т. е. из определенного чувственного ощущения. Но из современного определения силы чувственное ощущение так же исключено, как цветное ощущение из физического определения цвета.

Это вытеснение специфически-чувственного элемента из определения физических понятий зашло так далеко, что даже те области физики, которые первоначально считались едиными, как соответствующие одному чувственному ощущению, теперь оказались распавшимися на части, вследствие разрушения объединявшей их связи, — в противоречии даже с общим стремлением к объединению и слиянию. Наилучшим примером может служить учение о теплоте. Первоначально теплота представляла собой определенную ограниченную область физики, которая характеризовалась ощущениями теплового чувства. В настоящее время мы видим, что во всех учебниках физики целый отдел о тепловом лучеиспускании выделен из теплоты и отнесен к оптике. Роль теплового ощущения оказывается уже недостаточной для того, чтобы связать разнородные связи; одна из этих частей вошла в оптику и вместе с последней в электродинамику, а другая — в механику, в частности — в кинетическую теорию материи.

Если мы оглянемся на сказанное, то мы можем сформулировать его вкратце следующим образом. Развитие всей теоретической физики до настоящего времени совершается под знаком объединения ее системы, которое достигается благодаря освобождению от антропоморфных элементов, в частности — от специфических чувственных ощущений. Если, с другой стороны, вспомнить, что, по общепризнанному мнению, ощущения являются исходным пунктом всякого физического исследования, то это отклонение от основных предпосылок может показаться странным, даже парадоксальным. А между тем ни один факт в истории физики не представляется таким несомненным, как этот. Действительно, должны были существовать неоче-

нимые преимущества, ради которых стоило совершить такое принципиальное самоотречение!

Прежде чем перейти к этому важному пункту, обратим наш взор от прошлого и настоящего к будущему. Как будет разделена система физики в будущем? В настоящее время противостоят друг другу две значительные области — механика и электродинамика, или, как еще иначе говорят, физика материи и физика эфира. Первая — объединяет акустику, теплоту, химические явления; вторая — включает магнетизм, оптику и лучистую теплоту. Будет ли это подразделение окончательным? Я этого не думаю, прежде всего потому, что обе эти области вовсе не резко ограничены друг от друга. Относятся ли, например, явления лучеиспускания к механике или электродинамике? Или же — в какую область включить законы движения электронов? С первого взгляда можно было бы сказать, что в электродинамику, так как у электронов весовая материя не играет никакой роли. Но обратим внимание хотя бы на движения свободных электронов в металлах. При изучении, например, исследований Лоренца мы найдем, что законы такого движения гораздо больше подходят к кинетической теории газов, чем к электродинамике. Вообще мне кажется, что первоначальная противоположность между эфиром и материей несколько сгладилась. Электродинамика и механика вовсе не противостоят друг другу, взаимно исключая одна другую, как это принято думать в широких кругах, где даже говорят о борьбе между механическим и электродинамическим мирозерцанием. Механика нуждается для своего обоснования только в понятиях пространства, времени и того, что движется, назовем ли мы это веществом или состоянием. Без этих понятий не можем обойтись и электродинамика. Соответственным образом обобщенное понимание механики могло бы включить в себя также и электродинамику. Действительно, есть немало указаний, говорящих за то, что эти области, которые уже теперь частью переходят друг в друга, со временем сольются в одну область — общую динамику.

Если противоположность между материей и эфиром будет ликвидирована, то какая точка зрения будет окончательно положена в основу разделения системы физики? На основании того, что мы сказали выше, этот вопрос вместе с тем характеризует весь дальнейший ход развития нашей науки. Но для ближайшего изучения его нам необходимо проникнуть несколько глубже в особенности физических принципов.

II

Для этого я прежде всего попрошу вас обратиться вместе со мной к тому исходному пункту, откуда был сделан первый шаг к действительному осуществлению системы единства в физике, которое раньше постулировалось только философами: к *принципу сохранения энергии*. Понятие энергии, наравне с понятиями пространства и времени, являются единственными понятиями, которые общи всем различным областям физики. После

тех соображений, которые я изложил выше, для вас будет понятно и почти очевидно, что принцип энергии также имел антропоморфный характер первое время, прежде чем Майер, Джоуль и Гельмгольц дали ему общую формулировку. Корни этого принципа лежат уже в сознании того обстоятельства, что ни один человек не в состоянии получить полезную работу из ничего. Особенно убедительными в этом отношении оказались результаты многочисленных попыток решить техническую проблему о *perpetuum mobile* (вечном двигателе). Эта проблема имела для физики такое же важное значение, какое имели для химии попытки искусственного получения золота. В обоих случаях для науки оказались полезными не положительные, а отрицательные результаты опытов. В настоящее время мы говорим уже о принципе сохранения энергии без всякого отношения к каким-либо человеческим или техническим точкам зрения. Мы говорим, что общее количество энергии в замкнутой системе тел не может быть ни увеличено, ни уменьшено в результате каких-либо процессов, происходящих внутри системы. При решении вопроса об осуществимости *perpetuum mobile* мы считаем, что степень точности, с которой применяется закон сохранения энергии, не зависит от совершенства методов, которыми мы располагаем в настоящее время. В этом обобщении, которое, строго говоря, недоказуемо, но напрашивается со стихийной силой, заключается то освобождение от антропоморфных элементов, о котором я говорил выше.

Принцип сохранения энергии представляется нам теперь в виде законченного самостоятельного целого, совершенно не зависящего от случайностей своей эволюции. Между тем этого никак нельзя сказать о том принципе, который был введен в физику Клаузиусом под названием второго начала термодинамики. Но именно потому, что этот закон еще не освободился от следов своего происхождения, он представляет для нас особенный интерес в связи с предметом сегодняшнего обсуждения. Действительно, второе начало термодинамики, как его обычно понимают, носит определенно выраженный антропоморфный характер. Есть много выдающихся физиков, которые считают, что применимость его находится в связи с невозможностью для человека проникнуть в тайники мира молекул и уподобиться демонам Максвелла, которые в состоянии отделить друг от друга быстрые и медленные молекулы какого-нибудь газа без всякой затраты работы, только открывая и закрывая вовремя маленькую заслонку. Но не нужно быть пророком, чтобы предсказать с уверенностью, что сущность второго начала не имеет ничего общего с человеческими способностями, и поэтому окончательная формулировка должна будет получить такое выражение, которое не имеет никакого отношения к осуществимости каких-либо естественных процессов с помощью человеческого искусства. Этой эмапсинации второго начала должны, по-моему, способствовать также и следующие соображения.

Рассмотрим подробнее содержание второго начала и его отношение к принципу сохранения энергии. Принцип сохранения энергии ограничивает течение явлений природы, допуская только превращения энергии, а не

созидание или уничтожение. Второе начало идет в этом отношении еще дальше и допускает не все виды превращений, а только определенные превращения при известных условиях. Так, например, механическая работа может сама собой превратиться в теплоту — хотя бы посредством трения, но теплота не может сама собой превратиться обратно в работу. Если бы последнее было возможно, то мы могли бы привести в движение какой-нибудь двигатель за счет теплоты земного шара, которой имеется неограниченное количество, и при этом имели бы еще двойную выгоду, используя этот двигатель в качестве холодильника, так как он охлаждал бы земной шар.

Опыт показал, что такой двигатель (который называется также «*perpetuum mobile*» второго рода) невозможен. Отсюда неизбежно следует, что в природе существуют такие процессы, которые никаким образом нельзя сделать *вполне* обратимыми. Если бы, например, можно было сделать вполне обратимым явление трения, при котором механическая работа превращается в теплоту хотя бы при помощи какого-нибудь сложного аппарата, то такой аппарат представлял бы собой не что иное, как выше упомянутый *perpetuum mobile* второго рода. В самом деле, при помощи такого аппарата можно было бы получить превращение теплоты в работу, в результате которого не произошло бы никакого другого изменения.

Назовем тот процесс, который никаким образом не может быть целиком обращен, необратимым процессом. Мы выразим суть второго начала термодинамики, если скажем, что в природе существуют необратимые процессы. Поэтому изменения в природе имеют одностороннее направление. С каждым отдельным необратимым процессом мир делает шаг вперед, следы которого остаются неизгладимыми. Образцами необратимых процессов являются, кроме трения, теплопроводность, диффузия, электропроводность, излучение света и тепла, распад атомов радиоактивных веществ и др. Примером обратимых процессов являются движения планет, свободное падение в безвоздушном пространстве, незатухающее движение маятника, распространение волн света и звука без поглощения и дифракции, незатухающие электрические колебания и т. д. Все эти процессы или сами по себе периодичны, или же могут быть целиком обращены при помощи соответствующих приемов так, чтобы в природе не осталось больше других изменений. Так, например, свободное падение какого-нибудь тела может быть обращено, если использовать достигнутую им скорость для того, чтобы снова поднять его на прежнюю высоту; волна света или звука может быть обращена, если отразить ее соответственным образом от совершенного зеркала.

Каковы же общие свойства и признаки необратимых процессов и что служит общей количественной мерой необратимости? Этот вопрос исследовался с различных сторон, и на него давались разнообразные ответы. Поэтому изучение истории этого вопроса открывает характеристические черты развития общей физической теории. Подобно тому, как техническая проблема *perpetuum mobile* навела впервые на след принципа сохранения

энергии, так и в данном случае другая техническая проблема о паровой машине привела к различению обратимых и необратимых процессов. Уже Сад Карно, который пользовался еще несовершенными представлениями о природе теплоты, установил, что необратимые процессы являются менее экономными, чем обратимые, или что при необратимом процессе остается неиспользованной некоторая возможность получить механическую работу из теплоты. Вполне естественно было предположить, что в качестве меры необратимости какого-нибудь процесса нужно принять то количество механической работы, которое остается неиспользованным в итоге этого процесса. Для обратимых процессов потерянную работу нужно считать равной нулю. Этот прием оказался действительно полезным в некоторых частных случаях, например для изотермических процессов, и поэтому сохранил известное значение до настоящего времени. Но в общем случае он оказывается неподходящим и даже ошибочным. Дело в том, что на вопрос о работе, потерянной при каком-нибудь необратимом процессе нельзя получить определенного ответа, если не указать в точности, из какого источника энергии должна быть получена эта работа.

Поясним это на примере. Теплопроводность есть необратимый процесс, или, как говорят Клаузиус, теплота не может перейти без компенсации от более холодного тела к более тепловому. Как же работа, которая оказывается потерянной в итоге, если количество теплоты (небольшое) Q непосредственно переходит путем теплопроводности от теплого тела с температурой T_1 к более холодному с температурой T_2 ? Для того чтобы ответить на поставленный вопрос, воспользуемся этим переходом теплоты для осуществления обратимого кругового процесса Карно между обоими телами, которые играют роль резервуаров теплоты. При этом, как известно, будет произведена некоторая работа. Эта работа и есть то самое, что мы ищем, так как она оказывается потерянной при непосредственном переходе теплоты путем теплопроводности. Но это количество работы не может получить определенного численного значения до тех пор, пока мы не знаем, откуда происходит эта работа — из более теплого тела или же из более холодного, или еще откуда-нибудь. Вспомним, что количество теплоты, отданное при обратном процессе теплым телом, вовсе не равно тому количеству теплоты, которое получено холодным телом, так как некоторое количество теплоты превращается в работу. Поэтому можно с одинаковым основанием отождествлять количество теплоты Q , перенесенное при процессе непосредственной теплопроводности, с тем количеством теплоты, которое отдано теплым телом во время кругового процесса, или же с тем количеством, какое получено холодным телом. В зависимости от того, какое мы сделаем допущение, величина работы, потерянной во время процесса теплопроводности, получит значение:

$$Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или же} \quad Q \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Эта неопределенность была известна Клаузиусу. Поэтому он обобщил простой круговой процесс Карно, введя еще третий резервуар теплоты.

температура которого неопределенна и дает потому неопределенную величину работы ¹.

Мы видим, таким образом, что указанный путь для математического выражения необратимости процесса не ведет, вообще говоря, к цели; нам ясна также причина этой неудачи. Постановка вопроса носит слишком антропоморфный характер, она слишком приспособлена к потребностям человека, для которого важнее всего получить полезную работу. Если же мы хотим получить от природы определенный ответ, то мы должны подойти к ней с более общей, менее хозяйственной точки зрения.

Рассмотрим какой-нибудь процесс, который происходит сам по себе в природе. Этот процесс приводит все участвующие в нем тела из какого-нибудь начального состояния, которое я назову состоянием *A*, в новое состояние *B*. Процесс либо обратим, либо необратим, третье допущение невозможно. Обратим он или необратим — это зависит исключительно от свойств обоих состояний *A* и *B*, а не от пути, по которому происходит процесс; ведь в данном случае необходимо ответить только на вопрос, возможно ли каким-нибудь образом достичь полного возвращения в состояние *A* после того, как достигнуто состояние *B*. Если полное возвращение из *B* в *A* невозможно, то процесс необратим, и поэтому состояние *B* отличается от состояния *A* определенными свойствами. Несколько лет тому назад я позволил себе выразиться, что природа отдает состоянию *B* большее предпочтение, чем состоянию *A*. Сообразно этому способу выражения в природе невозможны те процессы, при которых природа дает меньшее предпочтение конечному состоянию, чем начальному. Предельный случай представляют обратимые процессы; в них природа испытывает одинаковое предпочтение как к начальному, так и к конечному состоянию, и поэтому переход из одного состояния к другому может происходить одинаково в обоих направлениях.

Теперь остается найти физическую величину, которая могла бы послужить мерой для степени предпочтения, которое природа отдает какому-нибудь состоянию. Это должна быть такая величина, которая непосредственно определена состоянием рассматриваемой системы независимо от предшествующей истории ее подобно энергии, объему и другим физическим свойствам системы. Эта величина отличалась бы тем, что увеличивалась бы при всех необратимых процессах и оставалась бы неизменной при всех обратимых процессах, причем степень изменения ее во время какого-нибудь процесса должна дать общую меру необратимости этого процесса.

Р. Клаузиус действительно нашел эту величину и назвал ее энтропией. Каждая система тел обладает определенной энтропией в каком-нибудь состоянии. Эта энтропия выражает предпочтение природы данному состоянию. При всех процессах, происходящих внутри системы, энтропия может только возрасти и никогда не убывает. Если мы хотим рассмотреть процесс, при котором имеют место влияния извне системы, то мы должны

¹ R. Clausius. Die mechanische Wärmetheorie, Bd. I. 3. Aufl., 1876, S. 96.

те тела, которые оказывают такое воздействие, также включить в систему. Тогда закон будет применим и к этой системе в прежней форме. При этом энтропия системы тел равна попросту сумме энтропий отдельных тел, а энтропия каждого тела может быть определена, по Клаузиусу, при помощи некоторого обратимого процесса. Сообщение тепла какому-нибудь телу увеличивает его энтропию на величину, равную отношению количества сообщенной теплоты к температуре тела. При простом сжатии энтропия не изменяется.

Возвратимся к рассмотренному выше примеру перехода количества теплоты Q от более теплого тела с температурой T_1 к более холодному телу с температурой T_2 . Согласно сказанному, энтропия теплого тела уменьшится при этом процессе, энтропия холодного тела увеличится, и сумма обоих изменений, т. е. изменений общей энтропии обоих тел,

$$-\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0.$$

Эта положительная величина указывает независимо от всякого произвола меру необратимости процесса теплопроводности. Подобных примеров можно, конечно, привести бесчисленное множество. Любой химический процесс может послужить образцом.

Таким образом, второе начало термодинамики вместе со всеми следствиями из него, обратилось в принцип возрастания энтропии. Теперь вам станет ясно, почему я в связи с поставленным выше вопросом высказал такое мнение, что в теоретической физике будущего первым и самым важным делением физических процессов будет деление их на обратимые и необратимые процессы.

Действительно, все обратимые процессы, происходят ли они в материи, или в эфире, или в материи и эфире вместе, проявляют гораздо большее сходство друг с другом, чем с каким-нибудь необратимым процессом. Это видно уже из формального рассмотрения дифференциальных уравнений, которым подчиняются эти процессы. В дифференциальных уравнениях обратимых процессов дифференциал времени входит только в четной степени, соответственно тому обстоятельству, что знак времени может быть обращен. Это относится в одинаковой мере к колебаниям маятника, электрическим колебаниям, акустическим и оптическим волнам, к движениям материальных тел и электронов, если только совершенно нет затухания. Сюда же относятся также рассматриваемые в термодинамике бесконечно медленные процессы. Последние представляют собой только ряд состояний равновесия, в которых время не играет никакой роли или, как можно выразиться, входит в нулевой, т. е. тоже четной, степени. Все эти процессы обладают одним общим свойством; как показал Гельмгольц, они могут быть полностью выражены при помощи принципа наименьшего действия, который дает однозначный ответ на всякий вопрос, относящийся ко всем измеримым явлениям в этих процессах. В этом отношении теорию обратимых процессов можно считать совершенно закон-

ченной. Зато обратимые процессы имеют тот недостаток, что они все без исключения только идеальны. В действительности в природе нет ни одного обратимого процесса, так как всякий естественный процесс более или менее связан с трением или с теплопроводностью. Но в области необратимых процессов принцип наименьшего действия оказывается недостаточным, так как принцип возрастания энтропии вносит в физическую картину мира новый элемент, который чужд принципу наименьшего действия и требует особой математической обработки. Ему соответствует одностороннее течение явлений, достижение определенного конечного состояния.

Приведенные соображения окажутся, надеюсь, достаточными для того, чтобы выяснить, что противоречие между обратимыми и необратимыми процессами оказывается гораздо более глубоким, чем между механическими и электрическими процессами, и что такое различие может быть принято с большим правом, чем всякое другое, за основу подразделения всех физических явлений, а в физическом мировоззрении будущего должно сыграть самую важную роль.

Тем не менее, указанная мною классификация нуждается еще в очень существенных улучшениях. Нельзя отрицать, что теоретическая физика в описанной форме сохраняет еще значительную долю антропоморфизма. Определение необратимости, а также энтропии основано на *осуществимости* известных изменений в природе. Это означает в сущности то, что разделение физических явлений ставится в зависимость от совершенства экспериментального искусства человека. Но последнее не остается все время на одной ступени, а развивается все больше и больше. Поэтому если различие между обратимыми и необратимыми процессами может сохранить свое значение для всех времен, то оно должно быть еще значительно углублено и сделано совершенно независимым от вопроса о человеческих способностях. О том, каким образом это окажется возможным, я хотел бы сказать следующее.

III

Первоначальное определение необратимости страдает, как мы видели, тем серьезным недостатком, что предполагает определенный предел человеческому умению, между тем как в действительности нельзя указать такого предела. Напротив, человечество прилагает усилия к тому, чтобы раздвинуть как можно шире границы своего могущества, и мы надеемся, что в будущем нам удастся немало такого, что теперь, пожалуй, многим кажется неосуществимым. Разве не может случиться когда-нибудь, что процесс, который до настоящего времени всегда считался необратимым, окажется обратимым в результате какого-нибудь нового открытия или изобретения? Тогда все здание второго начала термодинамики разрушилось бы, так как необратимость одного процесса обуславливает, как легко показать, необратимость всех остальных процессов.

Как показали новейшие исследования броуновского движения, эти

удивительные дрожательные движения малюпких взвешенных ударов представляют собой прямое следствие непрерывных ударов, которые производят молекулы жидкости о взвешенные частицы. Если бы удалось с помощью какого-нибудь тонкого приспособления так направлять без заметной затраты работы отдельные частицы, чтобы из беспорядочного движения получилось упорядоченное, то таким образом было бы, несомненно, найдено средство превратить часть теплоты жидкости без компенсации в непосредственно видимую, а значит, полезную живую силу. Разве это не явилось бы противоречием второму началу термодинамики? Если бы можно было утвердительно ответить на этот вопрос, то второе начало потеряло бы значение принципа, так как степень применимости его зависела бы от успехов экспериментальной техники. Мы видим, что единственное средство обеспечить за вторым началом принципиальное значение состоит в освобождении понятия необратимости от всякой связи с человеческим умением.

Понятие необратимости сводится к понятию энтропии, так как процесс является необратимым в том случае, если он связан с возрастанием энтропии. Поэтому наша задача состоит в целесообразности улучшения определения энтропии. Согласно первоначальному определению Клаузиуса, энтропия измеряется при помощи некоторого обратимого процесса. Слабая сторона этого определения состоит в том, что многие такие обратимые процессы, в сущности даже все, вовсе неосуществимы в действительности. Правда, можно было бы возразить с некоторым основанием, что здесь речь идет не о действительных процессах и не о действительной физике, а об идеальных процессах, так называемых воображаемых опытах, и об идеальной физике, который владеет с абсолютной точностью всеми экспериментальными методами. Но в этом заключается новая трудность. Как далеко идут идеальные измерения идеального физика? Можно еще, пожалуй, понять как предельный случай, что можно сжать газ давлением, равным давлению газа, согреть его при помощи источника тепла, который имеет ту же температуру, что и газ. Но что можно, например, превратить насыщенный газ в жидкость обратимым путем при помощи изотермического сжатия так, чтобы однородность вещества не нарушалась, как это предполагают при некоторых термодинамических рассуждениях, — это уже представляется довольно сомнительным. Но еще удивительнее те воображаемые опыты, которыми оперирует теоретик в физической химии. При помощи своих полупроницаемых перегородок, которые осуществимы только при определенных условиях и только с некоторым приближением, он разделяет обратимым путем не только любые виды различных молекул, находятся ли они в устойчивом или неустойчивом состоянии, но даже в состоянии отделить противоположно заряженные ионы друг от друга и от недиссоциированных молекул. При этом он не смущается ни огромными электростатическими силами, которые препятствуют такому разъединению, ни тем обстоятельством, что в действительности с самого начала разделения некоторые молекулы снова диссоциируют, а некоторые ионы

снова соединяются. Между тем такие идеальные процессы необходимы для того, чтобы можно было сравнить энтропию диссоциированных молекул с энтропией недиссоциированных молекул. Действительно, приходится удивляться тому, что все эти смелые приемы рассуждения приводят к результатам, которые хорошо оправдываются на опыте.

Примем зато во внимание, что все эти результаты не имеют никакой связи с действительной осуществимостью идеальных процессов: все это соотношения между непосредственно измеряемыми величинами, как, например, температура, количество выделяемого тепла, концентрация и т. д. Тогда трудно будет отделаться от мысли, что, вероятно, все предшествовавшее введение идеальных процессов означает в сущности только обходной путь и что содержание принципа возрастания энтропии со всеми вытекающими из него следствиями может быть сделано независимым от первоначального понятия о необратимости или о невозможности *perpetuum mobile* второго рода так же точно, как принцип сохранения энергии был сделан независимым от закона о невозможности *perpetuum mobile* первого рода.

Этот шаг, т. е. освобождение понятия энтропии от экспериментального искусства человека и вместе с тем возвышение второго начала термодинамики до степени реального принципа, является главным результатом научной деятельности Людвигу Больцмана. Он состоит в том, что понятие энтропии полностью приводится к понятию *вероятности*.

С этой точки зрения становится понятным введенное мною выше вспомогательное понятие о «предпочтении», которое природа оказывает некоторым состояниям. Природа предпочитает более вероятные состояния менее вероятным и осуществляет только переходы, направленные в сторону большей вероятности. Теплота потому переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой, что состояние равномерного распределения температуры более вероятно, чем всякое такое состояние, при котором температура распределена неравномерно.

Вычисление определенной величины вероятности для каждого состояния системы тел становится возможным благодаря введению атомистической теории и статистического метода исследования. Взаимодействие между отдельными атомами может при этом по-прежнему определяться известными законами общей динамики, механики и электродинамики.

Благодаря этой точке зрения второе начало термодинамики сразу теряет свое изолированное положение; «предпочтение» природы перестает быть таинственным, и принцип энтропии оказывается связанным в качестве обоснованного закона исчисления вероятностей с введением атомистики в физическую картину мира.

Нельзя, правда, отрицать, что этот шаг на пути к объединению картины мира соединен с некоторыми жертвами. Самая серьезная жертва состоит в отказе от полного ответа на все вопросы, относящиеся к подробностям какого-нибудь физического процесса. Это есть следствие всякого, чисто статистического метода, так как мы производим вычисления только

над средними значениями и ничего не знаем об отдельных элементах, из которых эти значения состоят.

Второе серьезное неудобство заключается, по-видимому, в том, что мы вводим два различных вида причинной связи между физическими состояниями: с одной стороны, абсолютную необходимость, с другой стороны, только вероятность взаимоотношения между ними. Если некоторая весома жидкость стремится к более низкому уровню, то это является, согласно закону сохранения энергии, *необходимым* следствием того обстоятельства, что жидкость может прийти в движение, т. е. приобрести кинетическую энергию, только в том случае, если потенциальная энергия уменьшается, это значит центр тяжести опускается. Но если более теплое тело отдает теплоту соприкасающемуся с ним более холодному телу, то это только *вероятно*, но не абсолютно необходимо; можно придумать такие расположения и скорости атомов, при которых наступит как раз обратное. Больцман заключил отсюда, что такие своеобразные явления, которые противоречат второму началу термодинамики, могут происходить в природе, и оставил для них место в своей картине мира. Этого мнения я не разделяю, так как природа, в которой могли бы случаться такие вещи, как возвращение теплоты к более теплому телу или самопроизвольное разделение двух смешавшихся газов, не была бы больше нашей природой. Но раз мы имеем дело только с ней, то мы поступим целесообразнее, если не допустим существования таких странных явлений, а даже, напротив, постараемся отыскать те общие условия, которые заранее исключают эти противоречащие опыту явления, и предположим, что эти условия осуществлены в природе. Больцман сам формулировал это условие для учения о газах; это так называемая «гипотеза элементарного беспорядка», т. е. допущение, что отдельные элементы, которыми оперирует статистический метод, совершенно независимы друг от друга. Введение этого условия восстанавливает необходимость всех явлений природы, так как выполнение его влечет за собой возрастание энтропии в качестве непосредственного следствия, согласно законам исчисления вероятности. Таким образом, сущность второго начала термодинамики можно выразить так же, как «*принцип элементарного беспорядка*». В этой формулировке принцип энтропии может так же мало привести когда-либо к противоречию, как и непосредственно основанное на математике исчисление вероятностей, из которого он выведен.

Какая существует зависимость между вероятностью какой-нибудь системы и ее энтропией? Ответ на этот вопрос непосредственно следует из того правила, что вероятность двух независимых друг от друга систем равна произведению вероятностей каждой из них ($W = W_1 \cdot W_2$), а энтропия выражается суммой отдельных энтропий. Поэтому энтропия пропорциональна логарифму вероятности ($S = k \ln W$). Этот закон открывает доступ к новому методу вычисления вероятности системы в данном состоянии — методу, который выходит далеко за пределы обычных методов термодинамики. Благодаря этому методу определение энтропии распростра-

няется не только на состоящие равновесия, как это почти исключительно имеет место в обычной термодинамике, но в равной мере и на любые динамические состояния. При этом для вычисления энтропии нет больше нужды вводить, как у Клаузиуса, обратимый процесс, осуществимость которого всегда представляется более или менее сомнительной. Достигнута полная независимость от совершенства человеческой техники. Антропоморфный элемент целиком вычеркнут из этого определения, и второе начало термодинамики получило, таким образом, подобно первому, вполне реальное обоснование. Плодотворность нового определения энтропии обнаружилась не только в кинетической теории газов, но также и в теории лучистой теплоты, так как она привела к установлению законов, которые хорошо совпадают с опытом. Лучистая теплота также обладает энтропией, это следует из того, что тело, испускающее тепловые лучи, испытывает потерю теплоты, а следовательно, уменьшение энтропии. Так как общая энтропия системы может только возрасти, то поэтому часть энтропии всей системы должна заключаться в излученной теплоте. Поэтому каждому монохроматическому лучу присуща также определенная температура, зависящая только от его яркости: эта та температура, которой обладает черное тело, испускающее лучи той же яркости. Главное различие между теорией излучения и кинетической теорией состоит в том, что в лучистой теплоте элементами, беспорядок которых обуславливает энтропию, являются не атомы, как у газов, а крайне многочисленные, простые синусообразные парциальные колебания, из которых должен состоять каждый, даже самый однородный световой или тепловой луч.

Законы теплового лучеиспускания в свободном эфире отличаются той особенностью, что встречающиеся в них постоянные имеют универсальный характер, подобно постоянной тяготения, и совершенно не зависят от свойств какого-нибудь определенного вещества или определенного тела. Поэтому можно установить с их помощью также единицы длины, времени, массы, температуры, которые сохраняли бы свое значение для всех времен и всех культур, даже внеземных и нечеловеческих. Этого никак нельзя сказать об единицах нашей общеупотребительной системы мер. Последние, хотя они обычно называются абсолютными, все же целиком приспособлены к особым условиям нашей современной земной культуры. Сантиметр получен из современных размеров нашей планеты, грамм связан с водой как главной составной частью ее поверхности, температура зависит от основных точек воды. Приведенные же мною постоянные такого рода, что даже жители Марса и вообще все живущие в нашем мире мыслящие существа неизбежно должны когда-нибудь натолкнуться на них, если уже не натолкнулись.

Я хотел бы упомянуть еще об одном интересном освещении, которое было дано понятию о сущности энтропии благодаря его связи с вероятностью. Упомянутый выше закон, согласно которому вероятность двух систем равна произведению вероятностей отдельных систем, относится только к тому случаю, когда обе системы независимы друг от друга с точки зрения

теории вероятностей. В других случаях вероятность иная. Поэтому можно предположить, что в некоторых случаях общая энтропия двух систем отличается по величине от суммы отдельных энтропий. Доказательство, что такие случаи действительно встречаются в природе, было дано недавно Максом Лауэ. Два вполне или отчасти «когерентных» световых луча (исходящих из одного источника света) не независимы друг от друга с точки зрения теории вероятностей, так как парциальные колебания одного луча отчасти зависят от колебаний другого луча. Действительно, можно придумать простое оптическое приспособление, в котором два когерентных луча произвольной температуры непосредственно превращаются в два других луча, обладающих большей разностью температур. Таким образом, старое положение Клаузиуса, что теплота не может перейти без компенсации от более холодного тела к более тепловому, неприменимо для когерентных тепловых лучей. Но принцип возрастания энтропии остается действительным и в этом случае; только энтропия первоначальных лучей равна не сумме их отдельных энтропий, а меньше ее.

Подобным же образом, очевидно, обстоит дело с поставленным выше вопросом о возможности превращения броуновского молекулярного движения в полезную работу. Приспособление, которое направляло бы в известном порядке отдельные движущиеся частицы, — выполнимо ли оно технически или нет — сделалось бы в известном смысле «когерентно» с движениями частиц с того самого момента, как только начало бы функционировать. Поэтому не было бы никакого противоречия со вторым началом термодинамики, если бы применение этого механизма давало полезную живую силу. Нужно только принять в соображение, что энтропия молекулярного движения не слагалась бы просто с энтропией механизма.

Приведенные рассуждения показывают, насколько нужно быть осторожным при вычислении энтропии сложной системы по энтропиям отдельных частей ее. Строго говоря, нужно при рассмотрении каждой частичной системы сперва поставить вопрос, не находится ли в другом месте системы другая частная система, когерентная с данной. Иначе в случае взаимодействия обеих частных систем могли бы произойти совершенно неожиданные явления, которые находились бы в кажущемся противоречии с принципом возрастания энтропии. Если же нет взаимодействия между частными системами, то ошибка, которая произошла бы вследствие того, что не принята во внимание их когерентность, вовсе не была бы заметна.

Не напоминают ли невольно эти удивительные следствия когерентности те таинственные взаимоотношения в духовной жизни, которые часто остаются совершенно незамеченными? Их можно без вреда игнорировать, но зато, в случае стечения некоторых исключительных обстоятельств, они могут проявить совершенно неожиданные действия.

Если мы дадим некоторую свободу нашей фантазии, то нельзя будет отрицать и такой возможности, что где-нибудь на больших расстояниях, которые недоступны нашим измерительным методам, находятся какие-нибудь тела, когерентные с окружающим нас миром тел. Пока эти тела

не сообщаются с нашим миром, свойства их вполне нормальны, но как только наш мир вступит во взаимодействие с ними, они могут вызвать кажущиеся, но только кажущиеся, отклонения от принципа энтропии. Этим путем можно было бы, не нарушая всеобщего второго начала, устранить опасность тепловой смерти, которой это начало грозит Вселенной и которая делает его столь несимпатичным в глазах многих физиков и философов. Но мне кажется, что даже без этого искусственного приема не стоит чрезмерно беспокоиться по поводу подобной опасности, когда перед нами расстилается бесконечный мир доступных нашему наблюдению явлений и когда многие более насущные вопросы еще ждут своего разрешения.

IV

Я пытался вкратце наметить перед вами основные черты, которыми, вероятно, будет отличаться физическая картина мира будущего. Оглянемся на те изменения, которые претерпела картина мира в ходе развития науки, и сравним их с намеченными нами особенностями будущего развития. Тогда придется признать, что будущий образ мира окажется гораздо более бледным, сухим и лишенным непосредственной наглядности по сравнению с пестрым красочным великолепием первоначальной картины, которая возникла из разнообразных потребностей человеческой жизни и несла на себе отпечаток всех специфических чувственных ощущений. Эту особенность точных наук можно оценить как серьезный их недостаток. К тому же нужно иметь в виду то важное обстоятельство, что мы не можем совершенно исключить наши ощущения, так как мы не можем заградить единственный источник нашего эмпирического значения, а потому не может быть и речи о непосредственном познании абсолютного.

Какое же обстоятельство дает такие особенные преимущества будущей картине мира, что оно вытеснит все прежние, несмотря на указанные недостатки? Это не что иное, как *единство* его: единство по отношению ко всякому месту и времени, единство по отношению ко всем исследователям, всем народностям, всем культурам.

Если мы присмотримся ближе, то старую систему физики можно сравнить не с одной картиной, а скорее с целой коллекцией картин, поскольку для каждого класса явлений природы имеется свой образ. И все эти различные картины не были связаны между собой; можно было удалить любую из них, несколько не повлияв на все остальные. Это окажется уже невозможным по отношению к будущей картине физического мира. В ней нельзя будет пренебречь ни одним штрихом. Каждый штрих представится необходимой составной частью целого и будет иметь определенное значение для наблюдаемой природы. С другой стороны, каждое наблюдаемое физическое явление найдет себе свое место в общей картине. В этом заключается существенное различие по сравнению с обычными образами, по отношению к которым считается достаточным, если они соответствуют оригиналу хотя бы в некоторых, а не во всех чертах. По моему мнению, этому раз-

лично уделяется слишком мало внимания даже в кругах физиков. В современной специальной литературе приходится встречаться с такого рода замечаниями, что, применяя теорию электронов или кинетическую теорию газов, следует всегда иметь в виду, что они претендуют дать только приблизительный образ действительности. Если перефразировать это замечание таким образом, что нельзя требовать от *всех* следствий из кинетической теории газов полного соответствия данным опыта, то такое мнение основывалось бы на грубом недоразумении.

Когда Рудольф Клаузиус вывел в середине прошлого столетия из основ кинетической теории газов, что скорости газовых молекул измеряются при обычной температуре сотнями метров в секунду, то ему возражали на это, что газы диффундируют очень медленно друг в друга и что местные разности температур в газах выравниваются также очень медленно. Тогда Клаузиус не ссылается в подтверждение своей гипотезы на то, что она дает лишь приблизительный образ действительности и что от нее нельзя требовать слишком много. Напротив, он показал, вычислив величину среднего свободного пробега, что нарисованная им картина соответствует действительности также и в других указанных случаях. Он был твердо убежден, что если бы новая теория оказалась в противоречии хотя бы с одним фактом, то она неминуемо потеряла бы свое место в общей физической картине мира. Точно так же обстоит дело и в настоящее время.

То обстоятельство, что физическая картина мира удовлетворяет высоким требованиям, которые ей предъявляются, и обуславливает ту непреодолимую силу, с которой она завоевывает всеобщее признание, независимо от доброй воли отдельного исследования, независимо от национальности и от века, независимо даже от человеческого рода. Последнее утверждение может показаться на первый взгляд слишком смелым, если даже не абсурдным. Но вспомним, например, о тех заключениях, которые мы сделали выше по поводу физики марсиан. Нам придется тогда признать, что такие обобщения относятся во всяком случае к тем, повседневно применяемым в физике, когда по поводу непосредственно наблюдаемых фактов делаются заключения, которые никогда не могут быть проверены человеческими наблюдениями; зато всякий, кто не хочет признать их значения и убедительности, тем самым вынужден отказаться от физического метода мышления.

Ни один физик не сомневается в правильности допущения, что существо, которое было бы в состоянии физически мыслить и имело бы особый орган для ультрафиолетовых лучей, признало бы однородность этих лучей с видимыми лучами, хотя никто не видел ни ультрафиолетового луча, ни такого существа. Точно так же химик никогда не задумается перед тем, чтобы приписать находящемуся на Солнце натрию такие же свойства, какие имеет земной натрий, несмотря на то, что он никогда не может надеяться наполнить свою пробирку солью солнечного натрия.

Последние соображения приводят нас уже к ответу на те вопросы, которые я поставил в конце своего выступления: является ли физическая

картина мира только более или менее произвольным созданием нашего ума, или же, наоборот, мы вынуждены признать, что она отражает реальные, совершенно не зависящие от нас явления природы? Выражаясь конкретнее, имеем ли мы разумные основания утверждать, что принцип сохранения энергии существовал в природе еще тогда, когда ни один человек не мог думать о нем, или что небесные тела будут по-прежнему двигаться согласно закону тяготения и после того, как Земля со всеми ее обитателями разлетится в куски?

Если я, на основании всего вышесказанного, отвечу утвердительно на этот вопрос, то я при этом хорошо сознаю, что этот ответ находится в известном противоречии с тем направлением в философии природы, которым руководит Эрнст Мах и которое пользуется в настоящее время большими симпатиями среди естествоиспытателей. Согласно этому учению, в природе не существует другой реальности, кроме наших собственных ощущений, и всякое изучение природы является в конечном счете только экономичным приспособлением наших мыслей к нашим ощущениям, к которому мы приходим под влиянием борьбы за существование. Разница между физическим и психическим — чисто практическая и условная; единственные элементы мира — это наши ощущения².

Если мы сопоставим это положение с теми результатами, которые мы вывели из нашего обзора действительного развития физики, то мы неизбежно придем к странному заключению, что это развитие выражается в непрерывном исключении именно этих элементов мира из физической картины мира. Каждый добросовестный физик должен был бы старательно отличать свое собственное мировоззрение как своеобразное по логическому содержанию и совершенно отличное от всех других. Положим, что два других физика, производя один и тот же опыт, стали бы утверждать, что получили противоположные результаты. Наш исследователь допустил бы принципиальную ошибку, если бы вздумал утверждать, что по меньшей мере один из них ошибается: ведь противоречие могло быть обусловлено различием обоих мирозерцаний. Я не думаю, чтобы настоящий физик мог когда-нибудь прийти к такому странному ходу мыслей.

Я готов признать, что доказанная на опыте чрезвычайно малая вероятность практически не отличается от невозможности. Но зато я особенно хотел бы подчеркнуть, что те нападки, которые названная школа направляет против атомистических гипотез и электронной теории, несправедливы и несостоятельны. Напротив, я готов выдвинуть в противовес им такое положение (я знаю, что не останусь одинок в защите его): атомы, хотя мы знаем еще мало подробностей об их свойствах, не более и не менее реальны, чем небесные тела или окружающие нас земные предметы, и если я говорю, что атом водорода весит $1,6 \cdot 10^{-24}$ г, то это положение не менее обосновано, чем то, что Луна весит $7 \cdot 10^{25}$ г. Правда, я не могу ни положить атом водорода на чашку весов, ни вообще увидеть его. Но и Луну я тоже

² *E. Mach. Beiträge zur Analyse der Empfindungen. Jena, 1886, S. 23, 142.*

не в состоянии положить на весы. Что же касается видения, то существуют, как известно, также невидимые небесные тела, масса которых измерена более или менее точно: ведь масса Нептуна была измерена еще раньше, чем какой-нибудь астроном вздумал направить на него свой телескоп. Не существует такого метода физического измерения, из которого было бы исключено всякое познание, основанное на индукции; это не относится и к непосредственному измерению. Достаточно раз заглянуть в лабораторию точных исследований, чтобы убедиться в том, какой запас опытных данных и отвлеченных рассуждений требуется для одного такого простого, на первый взгляд, измерения.

Нам остается еще ответить на вопрос — почему теория познания Маха получила такое широкое распространение среди физиков. Если я не ошибаюсь, то это является своего рода реакцией против тех гордых ожиданий, которые возлагались в прошлом поколении после открытия закона сохранения энергии на чисто механистическое мировоззрение, какое можно найти например, в сочинениях Эмиля Дюбуа-Реймона. Я не стану отрицать, что эти ожидания привели к некоторым научным достижениям высокого значения, — назову только кинетическую теорию газов, — но, взятые в целом, они оказались преувеличенными. Введя статистический метод в свои исследования, физика даже отказалась от полного проведения механики атомов. Философским осадком неизбежного отрезвления и явился позитивизм Маха. Ему принадлежит в полной мере та заслуга, что он перед лицом угрожающего скептицизма нашел в ощущениях органов чувств единственный правильный исходный пункт всякого исследования природы. Но он пошел дальше своей цели, ниспровергая вместе с механистическим мирозерцанием всякое физическое мирозерцание.

Хотя я твердо убежден в том, что в системе Маха, последовательно проведенной, не оказывается внутреннего противоречия, но мне представляется не менее достоверным и то, что ее значение в сущности чисто формальное и совершенно не касается основ естествознания. Причина этого заключается в том, что системе Маха совершенно чужд самый важный признак всякого естественнонаучного исследования: стремление найти *постоянную*, не зависящую от смены времени и народов картину мира. Маховский принцип непрерывности не дает ничего взамен, так как непрерывность не есть постоянство.

Но постоянная и цельная картина мира представляет собой, как я пытался доказать, ту незыблемую цель, к которой непрерывно стремится естествознание в ходе своего развития. В отношении физики мы имеем основания утверждать, что уже современная картина мира, хотя она еще сверкает различными красками в зависимости от личности исследователя, все же содержит в себе некоторые черты, которых больше не изгладит никакая революция ни в природе, ни в мире человеческой мысли. Этот постоянный элемент, не зависящий ни от какой вообще мыслящей индивидуальности, и составляет то, что мы называем реальностью. Найдется ли, например, в настоящее время один серьезный физик, который сомневался бы в реаль-

ности принципа сохранения энергии? Скорее наоборот: реальность этого принципа принимается за первоначальное допущение, которое кладется в основу научного исследования.

Правда, еще невозможно дать какие-либо общие указания относительно того, насколько можно быть уверенным, что мы уже установили основные черты будущей картины мира. В этом отношении нужно быть очень осторожным. Но этот вопрос стоит только на втором плане. Единственно важным является только признание незыблемой, хотя и не достижимой цели, и эта цель состоит не в полном приспособлении наших мыслей к нашим ощущениям, а в *полном освобождении физической картины мира от индивидуальности творческого ума*. Это и есть более точная формулировка того, что я назвал выше освобождением от антропоморфных элементов. Надеюсь, что таким образом я исключу возможность недоразумения, будто мирозерцание должно быть вообще освобождено от творческого ума: последнее совершенно неосуществимо.

В заключение я приведу еще один довод, который произведет, пожалуй, большее впечатление, чем вышеприведенные соображения по существу, на тех, кто считает самым важным критерием познания человеческо-экономическую точку зрения. Когда великие творцы точного естествознания проводили свои идеи в науку, — когда Коперник удалил Землю из центра мира, когда Кеплер формулировал свои законы, когда Ньютон открыл всемирное тяготение, когда Гюйгенс установил волновую теорию света, когда Фарадей создал основы электродинамики, — едва ли все эти ученые опирались на экономическую точку зрения в борьбе против унаследованных воззрений и подавляющих авторитетов. Нет, опорой всей их деятельности была незыблемая уверенность в реальности их картины мира. Ввиду такого несомненного факта трудно отделаться от опасения, что ход мыслей передовых умов был бы нарушен, полет их фантазии ослаблен, а развитие науки было бы роковым образом задержано, если бы принцип экономии Маха действительно сделался центральным пунктом теории познания. Не будет ли действительно «экономичнее», если мы укажем принципу экономии более скромное место? Во всяком случае вы видите уже по формулировке этого вопроса, что я вовсе не намерен умалять или даже отрицать ценность принципа экономии в высшем его значении.

Мы можем даже сделать еще один шаг вперед. Названные мною ученые говорили вовсе не о своей картине мира, а о самом мире или природе. Есть ли заметная разница между их «миром» и нашей «картиной мира будущего»? Разумеется, нет: ведь еще со времен Канта стало общепризнанным, что не существует метода, при помощи которого можно было бы установить такое различие. Сложное выражение «картина мира» стали употреблять только из осторожности, чтобы с самого начала исключить возможность иллюзий. Но мы можем снова заменить его простым словом «мир», если заранее решим быть осторожными и понимать под этим словом только идеальное мирозерцание будущего. Таким путем мы придем к более реалистическому способу выражения, который даже с экономической точки

зрения следует предпочесть сложному и с трудом воспринимаемому позитивизму Маха. Этот тот самый способ выражения, который фактически употребляется физиками, когда они говорят на языке своей науки.

Я говорил только что об иллюзиях. С моей стороны было бы худшей иллюзией, если бы я думал, что мои соображения отличаются всеобщей убедительностью или хотя бы общепонятностью, и я всячески постараюсь не впасть в такую иллюзию. Несомненно, об этих вопросах будет еще много передумано и написано: ведь теоретиков много, а бумага терпелива. Поэтому мы должны еще более единодушно и неотступно придерживаться того, что мы все без исключения всегда признавали: это прежде всего добросовестность в самокритике, соединенная с настойчивостью в борьбе за то, что мы раз признали справедливым; затем искреннее, не зависящее даже от недоразумений уважение к личности научного противника и, наконец, спокойная уверенность в силе того слова, которое еще девятнадцать столетий тому назад учило безошибочно отличать ложных пророков от истинных: «По плодам их — познаете их».

ОТНОШЕНИЕ НОВЕЙШЕЙ ФИЗИКИ К МЕХАНИСТИЧЕСКОМУ МИРОВОЗЗРЕНИЮ *

Из всех мест, в которых происходят очередные съезды нашего общества, тот город, в котором мы собрались теперь, пожалуй, больше, чем всякий другой, побуждает окинуть взглядом новейшее развитие физических теорий. Я вспоминаю сейчас не только великого кенигсбергского философа, который с гениальной смелостью пытался подчинить физическим законам даже самые первоначала нашего космоса. Я имею в виду также основателя теоретической физики в Германии Франца Неймана, школе которого суждено было одарить физическую науку целым рядом выдающихся исследователей. Вспоминаю я также о провозвестнике принципа сохранения энергии Германе Гельмгольце, который 56 лет тому назад разъяснил здесь перед членами физико-экономического общества совершенно новые в то время понятия потенциальной и кинетической энергии («сила напряжения» и «живая сила») на примере молота, поднятого силой воды и затем падающего вниз.

С тех пор в физике произошли, как известно, неожиданные перемены. Если бы Гельмгольц находился теперь среди нас, то он, несомненно, с удивлением покачал бы головой по поводу многих вещей, которые услышал бы по вопросам физики. Прежде всего этот переворот зависит от грандиозных успехов экспериментальной техники. Успехи, достигнутые ею, явились в некоторых отношениях настолько неожиданными, что в настоящее время мы склонны считать разрешимыми такие задачи, за которые никто не помышлял взяться немного десятилетий тому назад; да теперь едва ли что-нибудь вообще считается абсолютно невозможным в технике. Но и теоретикам также сообщалась значительная доля отваги, развившейся у экспериментаторов. Они приступают теперь к работе с неслыханной в прежние время смелостью. Ни один физический закон не обеспечен теперь от сомнений, всякая физическая истина считается доступной осна-риванию. Дело имеет иногда такой вид, как будто в теоретической физике снова наступила пора первозданного хаоса.

Но чем запутаннее множество новых фактов, чем пестрее разнообразие новых идей, тем настоятельнее чувствуется снова потребность в объединяющем мирозерцании. Подобно тому, как успех всякого эксперимента мо-

* *M. Planck. Phys. Z., 1910, 11, 922—932.* Доклад, прочитанный на 82-м съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Кенигсберге 23 сентября 1910 г. Перевод Л. Я. Штрума.

жет быть обеспечен только надлежащим расположением и истолкованием опытов, так же точно и рабочая гипотеза может получить широкое применение и способствовать правильной постановке вопросов только благодаря целесообразному физическому мировоззрению. Это стремление к объединяющему мировоззрению имеет огромное значение не только для физики, но и для всего естествознания, так как переворот в области физических принципов не может остаться без воздействия на все остальные естественные науки.

До настоящего времени наиболее важные услуги оказало физике, несомненно, механистическое мировоззрение. Последнее исходит, как известно, из положения, что все качественные различия объясняются в конечном счете движением. Поэтому мы определим механистическое мировоззрение как такое воззрение, согласно которому все физические явления могут быть полностью сведены к движениям материальных точек и материальных элементов. В этом смысле я и буду говорить о механистическом мировоззрении. Можно ли положить эту гипотезу в основу новейшего развития физики и последовательно провести ее?

С давних пор многие физики и философы считали очевидным положительный ответ на этот вопрос и даже принимали его за постулат физического исследования. Согласно этому воззрению, непосредственная задача теоретической физики состоит в том, чтобы объяснить движением все явления природы. С другой стороны, издавна были также скептические натуры, которые сомневались в фундаментальном характере такой формулировки проблемы и считали механистическое мировоззрение слишком узким для того, чтобы оно могло объять все пестрое разнообразие явлений природы. Нельзя сказать, чтобы какое-нибудь одно из двух противоположных мнений одержало до настоящего времени решительный перевес. Повидимому, только в наши дни начинает подготавливаться окончательное решение вопроса в результате глубокого движения, которое охватило теоретическую физику. Движение это носит такой радикальный, такой разрушительный характер, что влияние его распространилось далеко за пределы физики в соседние области химии и астрономии и даже в область теории познания. Научные споры, которые возникают в связи с ним, можно сравнить только с теми, которые велись в свое время по поводу коперниканского мировоззрения. Попытаюсь изложить, что привело к этой революции и как, вероятно, можно будет преодолеть вызванный ею кризис.

Порою расцвета механистического мировоззрения было прошлое столетие. Первый могучий импульс оно получило благодаря открытию принципа сохранения энергии. Нередко его даже отождествляли с этим принципом, в особенности первое время после его открытия. Такое недоразумение основано на том, что принцип сохранения энергии может быть легко выведен с точки зрения механистического мировоззрения: ведь если всякая энергия — механической природы, то принцип сохранения энергии представляет собой не что иное, как давно уже известный в механике закон живых сил. В таком случае в природе существуют всего только два вида

энергии — кинетическая и потенциальная, и при исследовании какого-нибудь определенного вида энергии, например теплоты, электричества, магнетизма, речь идет только о том, какого она характера — кинетического или потенциального. Такова именно точка зрения, на которую стал Гельмгольц в своем первом, сделавшем эпоху, сочинении о сохранении силы. Прошло некоторое время, пока выяснилось, что закон сохранения энергии ничего не говорит о природе самой энергии. Последнюю точку зрения с самого начала защищал Юлий Роберт Майер, открывший механический эквивалент теплоты.

Механистическое мировоззрение получило особенно сильное подкрепление благодаря развитию кинетической теории газов. Последнее счастливо совпало с тем направлением, по которому пошло в это время химическое исследование. При решении задачи о точном различии между атомом и молекулой химия пришла к закону Авогадро, который дал наиболее целесообразное определение газообразной молекулы. Тот же самый закон получается как строгое следствие из кинетической теории газов, если принять за меру температуры живую силу движущихся молекул. Таким образом удалось на основании атомистических представлений, исходя из механистической точки зрения, разъяснить вплоть до деталей явления диссоциации и ассоциации, изомерии, оптической активности молекул с таким же успехом, как и физические явления трения, диффузии, теплопроводности.

Но все же остался нерешенным последний и самый важный вопрос о том, как объяснить движениями различие химических элементов. Однако и в этой области явилась надежда, так как периодическая система элементов ясно указывала на то, что в конечном счете существует только один вид материи. Гипотеза Праута, согласно которой водород представляет собой эту первичную материю, осталась пока недоказанной, поскольку атомные веса не выражаются целыми кратными от атомного веса водорода. Но все же оставалась возможность сохранить единство первичного вещества, если предположить, что общие составные части всех химических элементов, первичные атомы, имеют еще меньшую величину.

В течение некоторого времени атомистической теории, казалось, угрожала серьезная опасность со стороны энергетики, а именно со стороны чистой термодинамики. После того как выяснилось, что принцип сохранения энергии вовсе не влечет за собой механистического мировоззрения, успехи второго начала термодинамики и его приложений, в частности в области физической химии, вызвали некоторое недоверие по отношению к атомистике. Общие положения, которые легко выводились из чистой термодинамики с совершенной точностью и в полном объеме, как, например, законы о тепле парообразования и плавления, об осмотическом давлении, электролитической диссоциации, понижении точки замерзания и повышении точки кипения, могли быть выведены лишь с трудом и с некоторым приближением при помощи атомистических представлений. Особенно заметны были эти затруднения в области жидких и твердых тел, где ато-

мистика была еще мало обоснована, между тем как методы термодинамики овладели с одинаковой уверенностью всеми тремя агрегатными состояниями; наиболее блестящих успехов они достигли в области жидких растворов. Наибольшие затруднения механистическому мировоззрению доставляла необратимость явлений природы, ибо в механике все явления обратимы. Потребовался глубокий анализ и непреклонный научный оптимизм Людвигу Больцману для того, чтобы не только примирить атомистику со вторым началом термодинамики, но даже объяснить основную идею второго начала при помощи атомистики. Все эти трудные вопросы преодолевались шутя или скорее вовсе не существовали для сторонников чистой термодинамики, которые совершенно не признавали проблемы о сведении тепловой и химической энергии к механической, но довольствовались допущением о существовании различных видов энергии — обстоятельство, которое вызвало у Больцмана грустное замечание, что ему кажется, будто кинетическая теория газов вышла из моды. Несколько лет спустя он уже не сказал бы этого, так как именно в это время кинетическая теория газов начала делать успехи, которые, во всяком случае, не уступали прежним.

Прежде всего чистая термодинамика достигла своей прежней естественной границы. Второй закон термодинамики дает вообще только неравенства, а равенства можно вывести из него только для состояний равновесия, — в этом случае, правда, в совершенно точном и общем виде. Но если мы оставим эту область и зададим вопрос о ходе физических или химических процессов, то второе начало может указать только направление и дать некоторые качественные указания для таких процессов, которые очень мало отклоняются от состояний равновесия. Но оно не в состоянии ни вычислить количественные значения для скорости реакций, ни определить потребности соответствующих явлений. Здесь уже могут помочь только атомистические представления, и последние оказались полезными во многих отношениях. Особенно важное значение они получили для законов ионизации и вообще всех явлений, в которых играют роль электроны. Достаточно только указать, что явления дисперсии, катодные и рентгеновские лучи и все явления радиоактивности (я обозначаю несколькими словами огромные области исследования) могут быть понятны на почве кинетической атомистики.

Даже в границах самой термодинамики, в области состояний равновесия и стационарных состояний, кинетическая теория пролила свет на ряд вопросов, которые должны были остаться неясными для чистой термодинамики. Кинетическая теория сделала более понятными излучение и поглощение тепловых лучей. Объяснив так называемое броуновское молекулярное движение, она дала непосредственное и, так сказать, осязательное доказательство своей обоснованности и необходимости и таким образом одержала недавно одну из величайших своих побед. Подводя итоги, можно сказать: в области учения о теплоте, химии и теории электронов кинетическая атомистика является уже не рабочей гипотезой, а прочно и надолго обоснованной теорией.

Но в каком положении находится механистическое мировоззрение? Последнее не довольствуется атомистикой материи и электричества, но требует большего: чтобы все вообще явления природы были объяснены при помощи движений.

Грандиознейшая, но, вероятно, последняя попытка свести все явления природы к движениям содержится в механике Генриха Герца. Стремление механистического мировоззрения к единому образу мира получило в ней идеальную законченность. Механика Герца есть не физика настоящего, а физика будущего или, так сказать, своего рода физическое исповедание веры. Она устанавливает программу такой высокой последовательности и гармонии, которая далеко оставляет за собой все прежние попытки, направленные к той же цели. Герц не довольствуется тем, что постулирует возможность полностью провести механистическое мировоззрение на основании допущения о движении простых однородных материальных точек, единственных подлинных кирпичей мироздания. Он идет дальше той точки зрения, которую задал Гельмгольц в своей работе о сохранении силы, и совершенно отрицает различие между потенциальной и кинетической энергией, а вместе с тем и все те проблемы, которые связаны с исследованием отдельных видов энергии. По Герцу, существует не только единственный вид материи, материальная точка, но и единственный вид энергии — кинетическая энергия. Все другие виды энергии, которые мы называем, например, потенциальной, электромагнитной, химической, тепловой энергией; представляют в действительности только кинетическую энергию движения невидимых материальных частиц, а различие между характером этих энергий обуславливается исключительно неизменными связями, которые существуют в природе между положениями и скоростями соответствующих материальных частиц. Эти связи совершенно не уменьшают действительного закона сохранения энергии, так как она оказывает влияние только на направление движений, а не на величину живых сил, подобно тому как идущий поезд только отклоняется на закруглениях пути, но не замедляет хода. Таким образом, все движения в природе основаны, по Герцу, исключительно на инертности материи. Хороший пример этого воззрения представляет собой кинетическая теория газов: последняя вводит вместо упругой потенциальной энергии неподвижных газовых частиц кинетическую энергию движущихся частиц. Вследствие такого радикального упрощения взглядов и все законы механики Герца отличаются удивительной простотой и ясностью.

Однако при приближении рассмотрения оказывается, что трудности не преодолены, а только отодвинуты и притом в область, которая почти недоступна экспериментальной проверке. Герц, по-видимому, сам признавал это. Как указывает Гельмгольц в предисловии к посмертному труду Герца, последний ни разу не сделал даже попытки определить в одном каком-нибудь простом случае характер введенных им невидимых движений с их своеобразными связями. В настоящее время мы тоже не продвинулись еще ни на шаг в этом направлении. Напротив, мы увидим, что развитие

физики пошло за это время по совершенно другим путям, которые далеко разошлись не только с тем путем, на который стал Герц, но и вообще с механистическим мировоззрением. Оказалось, что среди физических явлений, исследованных точнее всего, имеется большая группа явлений, которая представляет, по-видимому, непреодолимое препятствие для последовательного проведения механистического мировоззрения.

Я перехожу к самому больному месту механистической теории — к световому эфиру. Стремления истолковать световые волны как движения чрезвычайно разреженного вещества возникли одновременно с волновой теорией Гюйгенса. С тех пор успел смениться целый ряд различных представлений о строении этой загадочной среды. Существование материального светового эфира является необходимым постулатом механистического мировоззрения, так как, согласно последнему, движение должно быть всюду, где есть энергия, а где есть движение, там должно находиться то, что движется. Но свойства эфира резко отличаются от свойств всех остальных известных веществ: такова, например, чрезвычайно малая плотность и в то же время огромная упругость, которая обуславливает необыкновенно большую скорость распространения световых волн. Согласно Гюйгенсу, который считал световые волны продольными, можно было еще представлять себе эфир в виде разреженного газа. Но, по Френелю, который доказал поперечный характер световых волн, об эфире можно говорить только как о твердом теле, поскольку газообразный эфир не был бы в состоянии передавать продольные волны. Правда, делались неоднократно попытки объяснить поперечные волны процессами, аналогичными трению, которые происходят и в газах, но этот метод оказался несостоятельным, потому что в свободном эфире нельзя заменить ни поглощения света, ни зависимости скорости света от цвета лучей. Поэтому пришлось считать эфир твердым телом, который обладает тем странным свойством, что небесные тела проходят сквозь него без заметного сопротивления. Но это было только началом затруднений. Всякая попытка приложить уравнения теории упругости твердых тел к эфиру приводила к необходимости существования продольных волн, которые на самом деле не существуют, во всяком случае не могли быть открыты, несмотря на разнообразные тщательные поиски. От этих продольных волн можно было отделаться, только допустив бесконечно малую или бесконечно большую сжимаемость светового эфира. Но и в этом случае нельзя было правильно соблюсти пограничные условия на поверхности раздела двух различных сред.

Я не хочу останавливаться на изложении всех разнообразных, более или менее сложных допущений, при помощи которых пытались преодолеть затруднения. Я хочу только указать на подозрительный симптом, который обыкновенно сопровождает все бесплодные гипотезы и присутствие которого давало себя неприятно чувствовать также в данном вопросе: речь идет о возникновении физических споров, которые невозможно разрешить при помощи измерений. Таков знаменитый спор между Френелем и Нейманом о связи между плоскостью поляризации и направлением коле-

баний прямолинейно поляризованного луча. Трудно назвать другую область физики, в которой шел бы такой упорный спор, подкрепляемый всякого рода оружием теории и опыта, по поводу вопроса, являющегося по существу неразрешимым.

Лишь после установления электромагнитной теории света этот спор был признан не имеющим значения и оставлен. Но он не имеет значения только для той теории, которая ограничивается тем, что рассматривает свет как электромагнитный процесс. Действительно, задача электромеханического объяснения световых волн осталась нерешенной. Она была только отложена до решения гораздо более общей задачи — о том, как свести к движениям все электромагнитные явления, статические и динамические. В самом деле, вместе с дальнейшим развитием электродинамики все возрастал интерес к этой широкой проблеме. К решению ее подходили с более значительными средствами, исходя из более общих соображений, и вместе с тем увеличилась также роль светового эфира: если до тех пор он был только средой для световых волн, то теперь он сделался посетелем всей совокупности электромагнитных явлений, по крайней мере в пустом пространстве.

Но все было напрасно. Световой эфир противился всем попыткам дать ему механистическое истолкование. К тому времени выяснилось, что электрическая и магнитная энергия в известном смысле противостоят друг другу, подобно кинетической и потенциальной энергии. Прежде всего возник вопрос, какую из энергий считать кинетической — электрическую или магнитную. Первое из этих предположений привело бы в оптике к теории Френеля, последнее — к теории Неймана. Но надежда, что привлечение особенностей статических и стационарных полей даст необходимые указания для однозначного решения, недоступного в области оптики, оказалась неосуществленной. Напротив, трудности возросли еще более. Были исчерпаны все мыслимые предложения и комбинации для того, чтобы познать строение светового эфира. Из великих физиков деятельнее всего работал в этом направлении до самой своей смерти лорд Кельвин. Оказалось, что невозможно вывести электродинамические явления в свободном эфире из единой механистической гипотезы. А между тем эти явления изображаются при помощи дифференциальных уравнений Максвелла — Герца с удивительной простотой и с точностью, проверенной до мельчайших подробностей. Самые законы были, таким образом, известны во всех подробностях, а механистическое объяснение этих простых законов оказалось окончательно неосуществимым. Во всяком случае я думаю, что не встречу серьезных возражений со стороны физиков, если скажу, подводя итоги, что допущение о точном соответствии с действительностью простых дифференциальных уравнений Максвелла — Герца несовместимо с возможностью механистического истолкования электродинамических явлений в чистом эфире. То обстоятельство, что Максвелл вывел первоначально свои уравнения с помощью механистических представлений, не изменяет существа дела. Не первый раз случается, что совершенно неправильный вывод получается из

не вполне удовлетворительной цепи рассуждений. Тот, кто хочет сохранить механистическое понимание электродинамических явлений в свободном эфире, будет вынужден рассматривать уравнения Максвелла — Герца как не вполне точные и должен будет дополнить их несколькими членами низшего порядка величины. Против правильности этой точки зрения заранее ничего, конечно, нельзя возразить, и здесь открывается еще широкое поле для умозрений всякого рода. Но, с другой стороны, необходимо помнить, что обосновать эту точку зрения можно только путем опыта, и что при каждой такой попытке приходится очень считаться с возможностью добавить еще один неудачный опыт к длинному ряду опытов, придуманных ранее. О подобных экспериментах я уже говорил, но об одном из них я еще не упомянул, и это важнейший из всех, так как значение его совершенно не зависит от предположений о природе светового эфира.

Как ни представлять себе строение эфира — считать ли его непрерывным или прерывным, состоящим из «эфирных атомов» или «нейтронов», все равно — всякий раз возникает вопрос о том, что происходит с эфиром, находящимся внутри прозрачного тела, при движении последнего: увлекается ли он целиком при движении тела, или же только частью, или же остается совершенно неподвижным. На этот вопрос можно с уверенностью ответить, что эфир во всяком случае не всегда увлекается целиком, а часто вовсе не увлекается движущимся телом. Действительно, в движущемся газе, например в движущемся воздухе, свет распространяется совершенно независимо от скорости газа, или, как можно сказать попросту, свет одинаково идет по ветру и против ветра. Это доказал еще Физо в середине прошлого столетия при помощи опытов над интерференцией. Таким образом, мы должны себе представить, что движущийся воздух не оказывает заметного влияния на эфир, в котором распространяются световые волны, так что эфир остается неподвижным, когда воздух проходит сквозь него. Но если это так, то естественно спросить, как же велика та скорость, с которой атмосферный воздух движется в эфире?

На этот вопрос до сих пор ни разу не удалось получить ответа, несмотря на множество измерений. Атмосферный воздух, окружающий Землю, движется целиком вместе с Землей. Скорость этого движения по отношению к Солнцу равна 30 километров в секунду, а направление непрерывно изменяется в течение года. Хотя эта скорость составляет только одну десятитысячную часть скорости света, однако можно придумать такие оптические опыты, при помощи которых можно измерить скорость такого порядка величины. Исследования над измерением движения Земли относительно светового эфира занимают немало места в летописях физики. Но все остроумие, все экспериментальное искусство исследователей разбилось об упорство фактов. Природа упорно отказывалась дать ответ. Никогда не удавалось обнаружить хотя бы слабый след влияния движения Земли на оптические явления в нашей атмосфере. Замечательнее всего в этом отношении результаты опыта Майкельсона, в котором скорость распространения света по направлению движения Земли сравнивалась со ско-

ростью света перпендикулярно к этому движению. В этом опыте все обстоятельства принципиально настолько просты, а метод измерения настолько чувствителен, что влияние движения Земли должно было проявиться с полной отчетливостью. Но ожидавшийся эффект вовсе не получился.

Ввиду такого положения вещей, которое оказалось крайне затруднительным и даже загадочным для теоретической физики, естественно может возникнуть мысль, нельзя ли подойти к вопросу о световом эфире с совершенно другой стороны. Не существует ли каких-либо принципиальных оснований, вследствие которых потерпели неудачу все опыты, относившиеся к механическим свойствам эфира? Что, если все рассмотренные вопросы о плотности, об упругих свойствах эфира, о предельных эфирных волнах, о связи между колебаниями эфира и плоскостью поляризации, о скорости земной атмосферы относительно эфира окажутся вовсе не имеющими физического смысла? В таком случае все старания разрешить эти вопросы пришлось бы поставить рядом с попытками построить *perpetuum mobile*. Здесь мы подходим к решительному поворотному пункту.

В упомянутом мною кенигсбергском докладе Гельмгольд подчеркнул то обстоятельство, что первый шаг к открытию принципа сохранения энергии был сделан лишь тогда, когда возник вопрос: какие должны существовать взаимоотношения между силами природы, если оказывается невозможным построить *perpetuum mobile*? С таким же основанием можно утверждать, что первый шаг к открытию принципа относительности совпал с вопросом: какие взаимоотношения должны существовать между силами природы, если оказывается невозможным обнаружить какие-либо материальные свойства светового эфира? Что, если световые волны распространяются в пространстве, совершенно не связанные с каким-либо материальным носителем? В таком случае скорость движения тела по отношению к эфиру была бы не только неизмерима, но и вовсе немыслима.

Излишне подчеркивать, что такой взгляд несовместим с механистическим мировоззрением. Поэтому всякий, кто принимает механистическое мировоззрение в качестве постулата физического мышления, никогда не примирится с теорией относительности. Но тот, кто менее связан в своих суждениях, спросит прежде всего, куда ведет этот принцип. Понятно, что приведенная выше чисто отрицательная формулировка нового принципа может получить плодотворное содержание только в том случае, если соединить ее с каким-нибудь положительным обоснованием, заимствованным из опыта. В качестве такого обоснования лучше всего могут служить уже обсуждавшиеся нами уравнения Максвелла — Герца для электродинамических явлений в свободном эфире или, скажем мы лучше, в пустом пространстве. Действительно, пустое пространство является простейшей из всех сред, какую только можно себе представить. Соответственно этому, во всей физике нет других закономерностей, не считая общих принципов, которые касались бы таких тонких явлений и в то же время были бы верны с такой точностью, как эти уравнения.

Но всякой новой истине приходится бороться первое время с известными затруднениями: ведь иначе она была бы открыта гораздо раньше. Главное затруднение для теории относительности состоит в том, что она приводит к очень глубокому, можно даже сказать, революционному следствию, касающемуся понятия времени. Я позволю себе подробнее разъяснить этот важный вопрос на конкретном примере.

Согласно принципу относительности, представляется совершенно невозможным определить при помощи измерений внутри солнечной системы постоянную скорость, с которой движутся все ее части вместе. Как бы ни была велика такая скорость, она не могла бы проявиться никакими действиями внутри системы. Для астрономов этот закон вполне очевиден, но таким же он должен стать и для физиков. Всякому образованному человеку известно, что событие, происходящее на каком-нибудь небесном теле, например на Солнце, воспринимается на Земле не в тот самый момент, когда оно происходит, а что между событием и наблюдением его проходит некоторое время — тот самый промежуток времени, который необходим свету для того, чтобы дойти до Земли от Солнца. Если предположить, что и Земля, и Солнце неподвижны (движением Земли вокруг Солнца можно пренебречь), то этот промежуток равен приблизительно 8 минутам. Если же Земля и Солнце движутся с одинаковой скоростью по направлению от Земли к Солнцу, так что Земля движется в сторону Солнца, а Солнце движется прочь от Земли, то этот промежуток времени станет короче. Дело в том, что световая волна, которая несет к Земле весть о событии на Солнце, пробегает мировое пространство со скоростью, не зависящей от движения Солнца, а Земля движется навстречу волне и встречает ее раньше, чем в том случае, если бы неподвижно ожидала ее появления. В обратном случае, если Земля движется от Солнца, а Солнце следует за ней на одном и том же расстоянии, то промежуток времени между событием и наблюдением будет длиннее.

Таким образом, если спросить, какое время проходит «в действительности» между событием на Солнце и наблюдением на Земле, то этот вопрос совершенно равнозначен с таким: какова «действительная» скорость Земли и Солнца? А так как, согласно принципу относительности, последний вопрос не имеет никакого физического смысла, то это же относится и к первому вопросу, или, другими словами, показание времени имеет определенный смысл в физике только в том случае, если принята во внимание скорость наблюдателя, для которого действительно это показание.

Такое следствие, согласно которому величина времени получает, подобно скорости, только относительное значение, — следствие, согласно которому понятия «раньше» и «позже», относящиеся к двум независимым событиям в различных местах, могут поменяться друг с другом местами для двух различных наблюдателей, — такое следствие может показаться для привычного мышления на первый взгляд странным и даже вовсе неприемлемым. Но не менее неприемлемо звучало, пожалуй, утверждение, высказанное пятьсот лет тому назад, что направление, которое мы называ-

ем вертикальным, не абсолютно постоянно, а описывает в пространстве конус в течение 24 часов. Как ни справедливо во многих случаях требование наглядности, однако оно может оказаться вредным препятствием, в особенности, когда направлено против пропихивания в науку новых великих идей. Правда, на почве непосредственного восприятия возникло немало плодотворных физических идей, но всегда возникали и такие идеи, притом не из худших, которые вынуждены были завоевывать себе признание в борьбе с унаследованными взглядами.

Каждый из нас, вероятно, помнит из времен своего детства, как трудно было ему впервые представить себе, что есть на земном шаре люди, которые обращены к нам ногами, и что эти люди так же уверенно ходят по земле, как и мы, и не только не сваливаются с земного шара, но даже не испытывают головокружения. Но если бы кто-нибудь привел теперь недостаточную наглядность в качестве возражения по существу против относительности всех направлений в пространстве, то его просто высмеяли бы. Я не уверен в том, что еще через пятьсот лет то же самое не произойдет с теми, кто вздумает сомневаться в относительном характере времени.

Масштаб для оценки новой физической теории состоит не в ее наглядности, а в ее плодотворности. Если гипотеза оказалась плодотворной, то к ней привыкают, а затем она мало-помалу приобретает известную наглядность. Когда исследование электромагнитных действий еще не было вполне разработано, то многие считали, что для наглядного изображения гальванического тока, электродвижущей силы или магнитных силовых линий нельзя обойтись без представлений о текущей воде, гидравлических насосов, натянутых резиновых нитях. В настоящее время электротехники пренебрегают обыкновенно этими несовершенными аналогиями и предпочитают непосредственно применять в своей работе электромагнитные представления, которые сделались уже для них привычными. Напротив, я вспоминаю, что даже делались попытки наглядно представить сложные течения в жидкостях, вроде гельмгольцевских вихревых движений при помощи электромагнитных аналогий.

Каково в этом отношении положение теории относительности? Она предъявляет очень высокие требования к способности физического отвлечения, но зато методы ее удобны и универсальны и, что важнее всего, дают однозначные и довольно легко формулируемые результаты. Из пионеров этой новой области следует назвать прежде всего Гендрика Антона Лоренца, который открыл понятие относительности времени и ввел его в электродинамику, но не получил из него слишком радикальных выводов, затем Альберта Эйнштейна, который впервые имел смелость провозгласить в качестве универсального постулата относительность всех показаний времени, и Германа Минковского, который придал теории относительности характер законченной математической системы.

Не случайно, конечно, что этими отвлеченными проблемами особенно заинтересовались математики, которые занялись разработкой их, в особенности после того, как выяснилось, что здесь применяются те же, в сущ-

ности, математические методы, что и в четырехмерной геометрии. Но и подлинные физики-экспериментаторы, лишенные предубеждений, также не занимают враждебного положения в отношении теории относительности; они спокойно ждут развития этой теории и ставят свое отношение к ней в зависимость только от результатов, которые даст экспериментальная проверка. В этом отношении следует заметить прежде всего, что число физических следствий, вытекающих из теории относительности, очень велико, но проверка их предъявляет такие требования к точности измерений, что эта точность оказывается очень близкой к границе погрешности инструментов. Это зависит прежде всего от того, что скорости тел, которые находятся в нашем распоряжении при измерениях, чрезвычайно малы по сравнению со скоростью света. Наибольшими скоростями обладают электроны, поэтому в области динамики электронов скорее всего можно ожидать положительных результатов. В то же время совершенство приборов все возрастает, точность измерений все повышается, проверка теории делается все более тонкой. Положение дела здесь такое же, как в вышеприведенном примере с фигурой нашей планеты. Если бы радиус Земли не был слишком велик по сравнению с расстояниями, которыми мы располагаем в измерениях, то шарообразная форма Земли и относительность всех пространственных направлений были бы, конечно, открыты гораздо раньше.

Но значение этой аналогии между пространством и временем, которой я постоянно пользуюсь, идет гораздо дальше. Это больше, чем аналогия, это тождественность, по крайней мере в математическом смысле. Минковский показал (и в этом заключается его главная заслуга), что если измерять промежутки времени некоторой мнимой единицей, то эти измерения пространства и одно измерение времени войдут совершенно симметрично в выражения для основных физических законов. Переход от одного пространственного направления к другому является, согласно этому, совершенно равнозначным с переходом от одной скорости к другой, и учение об относительном значении скорости в каждом состоянии движения является лишь дополнением к учению об относительности каждого пространственного направления. Подобно тому как последнее учение добилось общего признания только после долгой борьбы, так и первому учению придется, несомненно, выдержать жестокую борьбу, которая, правда, не сопряжена теперь, как это было в прежние времена, с опасностью для свободы и жизни новаторов. Наилучшее, и даже единственное, средство для окончательного решения вопроса состоит в том, чтобы возможно глубоко проследить те следствия, к которым приводят новые идеи. В этом смысле я и прошу рассматривать мои дальнейшие рассуждения.

Согласно принципу относительности, физический мир, доступный нашим наблюдениям, имеет четыре равноправных измерения, которые вполне могут заменить друг друга. Три из них мы называем пространством, четвертое — временем. Из каждого физического закона можно путем замены входящих в него мировых координат вывести три других закона.

Высшим физическим законом, венцом всей системы, является, по моему мнению, принцип наименьшего действия, который содержит все четыре мировые координаты в совершенно симметричном расположении¹. Из этого центрального принципа как бы излучаются по четырем направлениям четыре равнозначных принципа, соответственно четырем мировым измерениям. Пространственным измерениям соответствует принцип сохранения количества движения (тройной), а измерению времени соответствует принцип сохранения энергии. Никогда еще не удавалось проследить так глубоко, до самых основ, значение и общее происхождение этих принципов.

Взаимоотношение между механистическим и энергетическим мировоззрением получает благодаря этим представлениям новое освещение. Подобно тому как энергетическое мировоззрение основано на принципе сохранения энергии, так механистическое мировоззрение основано на принципе сохранения количества движения. Действительно, три известных уравнения движения Ньютона выражают не что иное, как принцип сохранения количества движения в применении к материальной точке; согласно этим уравнениям, изменение количества движения равно импульсу силы, между тем как, согласно принципу сохранения энергии, изменение энергии равно работе силы. Каждое из двух мировоззрений, как механистическое, так и энергетическое, страдает некоторой односторонностью; правда, первое имеет то преимущество перед вторым, что дает три уравнения, соответственно векториальному характеру количества движения, между тем как энергетическое дает только одно уравнение. Разумеется, сказанное относится не только к движению одной материальной точки, а вообще ко всякому обратимому процессу из области механики, электродинамики и термодинамики.

Из величины количества движения или энергии движущегося тела можно вывести его инертную массу. С этой точки зрения, масса лишается своего элементарного характера и опускается до степени вторичного понятия. Действительно, инертная масса тела является теперь уже не постоянной, а зависит от скорости тела, причем эта зависимость такого рода, что масса тела возрастает безгранично, если скорость его достигает скорости света. Поэтому, согласно теории относительности, вовсе невозможно сообщить какому-нибудь телу такую скорость, которая была бы больше или даже равна скорости света. Впрочем, то положение, что инертная масса тела не постоянна, а зависит, строго говоря, даже от температуры, следует, совершенно независимо от теории относительности, уже из того обстоятельства, что каждое тело заключает внутри себя определенное, зависящее от

¹ Так как принцип наименьшего действия обыкновенно изображается интегралом по времени, то может показаться, что в этом заключается известное предпочтение времени. Но эта односторонность только кажущаяся и зависит от способа обозначения. Дело в том, что «интеграл действия» (величина, вариация которой обращается в нуль) для какого-нибудь физического процесса является инвариантным по отношению ко всем преобразованиям Лоренца.

температуры, количество лучистой теплоты, инертность которой была впервые определена Хазенёрлем.

В таком случае возникает вопрос: если понятие о материальной точке, которое всеми принималось до последнего времени за основное понятие, теряет свойство постоянства и неизменности, то что же тогда является вполне субстанциальным? Каковы же те неизменные элементы, из которых построено физическое здание мира? На это можно ответить следующее. Неизменными элементами системы физики, основанной на принципе относительности, служат так называемые *мировые постоянные* (универсальные константы): прежде всего скорость света в пустоте, электрический заряд и масса неподвижного электрона, «элементарное количество действия» (*Wirkungsquantum*), которое получено из теплового излучения, но, вероятно, играет существенную роль и в химических явлениях, постоянная тяготения и еще некоторые другие. Эти величины имеют реальное значение постольку, поскольку они не зависят численно от свойств, точки зрения и скорости движения наблюдателя. Впрочем, нужно заметить, что здесь остается еще выяснить многие подробности. Если бы мы были в состоянии ответить на все подобные вопросы, то физика не была бы больше индуктивной наукой, а такой она, несомненно, останется навсегда.

Как видно уже из этих немногих значений, принцип относительности вовсе не является исключительно разрушающим и разлагающим. Он отбрасывает старую оболочку, которая и без того была бы разрушена неудержимым развитием науки, но в то же время вносит высокий порядок и создает новое. Он воздвигает вместо старого здания, ставшего слишком тесным, новое, более обширное и прочное, которое сохраняет в себе все сокровища старого, в том числе, разумеется, и всю очерченную мною выше атомистику, группируя их иначе и лучше, и в то же время оставляет определенное место для новых ожидаемых сокровищ. Он удаляет из физического мировоззрения несущественные составные части, зависящие от случайных особенностей человеческих представлений и привычек, и очищает, таким образом, физику от антропоморфных элементов, привнесенных личностью физиков; полное же исключение таких элементов является, как я пытался доказать в другом месте, настоящей целью всякого физического исследования. Принцип относительности открыл перед исследователем, ощупью пробирающимся вперед, новые неизмеримо широкие и прекрасные перспективы. Он привел исследователей к таким зависимостям, о которых в прежние времена даже не подозревали и которые были еще чужды даже законченной по форме механике Генриха Герца. Кто раз решился углубиться в ход идей этих новых представлений, тот уже долго не сумеет освободиться от их очарования. Понятно, что такая художественная натура, как безвременно потерянный наукой Герман Минковский, воспламенилась под их влиянием ярким вдохновением.

Но физические вопросы разрешаются не с эстетических точек зрения, а путем экспериментов, а это требует всегда трезвой, утомительной, тер-

пеливой работы над деталями. В том и заключается высокое физическое значение принципа относительности, что он дает вполне точный ответ, который можно проверить путем опытов, на целый ряд таких физических вопросов, которые раньше целиком оставались в темноте. Поэтому приходится признать за этим принципом, по крайней мере, роль чрезвычайно плодотворной рабочей гипотезы, в противоположность механистическим гипотезам о световом эфире. В настоящее время наиболее острая борьба ведется в области динамики электронов, которая сделалась доступной точным наблюдениям благодаря открытию электрического и магнитного отклонения свободно летящих электронов.

Каково бы ни было окончательное решение вопроса, — подтвердится ли теория относительности или же от нее придется отказаться, стоим ли мы действительно на пороге нового мировоззрения или же этот толчок также не выведет нас из темноты, — ясность должна быть достигнута в любом случае и любой ценой. Даже разочарование, если оно обосновано и окончательно, означает шаг вперед, а жертвы, связанные с отказом от принятого, с избытком искупаются сокровищами нового знания. Я надеюсь, что эти слова вполне соответствуют духу нашего общества, которому нужно поставить в особенную заслугу то, что оно никогда не связывало себя с проторенными путями в науке и решительно отклоняло все попытки принудить его остаться на этих путях. Не приходится сомневаться, что так же останется и в будущем и что нашим лозунгом как в физике, так и вообще в естествознании будет стремление — неуклонно идти вперед, не заботясь о результатах, к свету истины.

НАУЧНАЯ АВТОБИОГРАФИЯ *

С юности меня вдохновило на занятие наукой осознание того, отнюдь не самоочевидного факта, что законы нашего мышления совпадают с закономерностями, имеющими место в процессе получения впечатлений от внешнего мира, и что, следовательно, человек может судить об этих закономерностях при помощи чистого мышления. Существенно важно при этом то, что внешний мир представляет собой нечто независимое от нас, абсолютное, чему противостоим мы, а поиски законов, относящихся к этому абсолютному, представляются мне самой прекрасной задачей в жизни ученого.

Эти мысли укрепились и получили развитие благодаря превосходному обучению, которое я в течение многих лет получал в мюнхенской Максимилиановской гимназии у преподавателя математики Германа Мюллера, общительного, проницательного, остроумного человека, умевшего на ярких примерах объяснять смысл тех физических законов, о которых он нам, ученикам, говорил. Так получилось, что в качестве первого закона, не зависящего от человека и имеющего абсолютное значение, я, как откровение, воспринял принцип сохранения энергии. Незабываем для меня рассказ Мюллера о том, как каменщик с трудом втаскивает на крышу дома тяжелую черепицу. Работа, которую он при этом совершает, не теряется, она полностью сохраняется, возможно, на долгие годы, до тех пор, пока в один прекрасный день эта черепица, быть может, сорвется и свалится кому-нибудь на голову.

После окончания гимназии я занимался в университете, сначала в течение трех лет в Мюнхене, а потом еще год в Берлине. Я слушал экспериментальную физику и математику; кафедры теоретической физики тогда еще не было. В Мюнхене моими учителями были физик Филипп Жолли и математики Людвиг Зейдель и Густав Бауэр. У всех троих я многому научился и храню о них благодарную память. Однако в научном отношении они были, в сущности, людьми ограниченными, как это я впервые понял в Берлине, где я значительно расширил свой научный кругозор под руководством Германа Гельмгольца и Густава Кирхгофа, работы которых, проложившие новые пути и завоевавшие мировое признание, были легко доступны для их учеников. Правда, я должен признаться, что мне эти лекции не принесли заметной пользы. Гельмголец, очевидно, никогда как следует

* *M. Planck. Wissenschaftliche Selbstbiographie. Leipzig, 1955 г. Перевод В. С. Кудрявцева.*

не готовился к лекциям, говорил все время запинаясь, причем необходимые данные извлекал из небольшой записной книжки, к тому же постоянно ошибался у доски, а нас не покидало такое чувство, как будто ему самому эта лекция по меньшей мере так же надоела, как и нам. Вследствие этого число слушателей мало-помалу уменьшалось, в конце концов остались только три человека, в том числе я и мой друг Рудольф Леман-Филес, ставший впоследствии астрономом.

В противоположность этому Кирхгоф читал тщательно отработанный курс лекций, в котором была взвешена и стояла на своем месте каждая фраза. Ни словом меньше, ни словом больше. Но в целом это действовало как нечто, заученное наизусть, сухое и однообразное. Мы восхищались самим лектором, а не тем, о чем он говорил.

При таких обстоятельствах я мог удовлетворить свою потребность в продолжении научного образования только тем, что читал труды, интересовавшие меня; это, естественно, были труды, связанные с законом сохранения энергии. Так, случилось, что в мои руки попали работы Рудольфа Клаузиуса, доступный язык и ясность которых произвели на меня сильное впечатление, и я углублялся в них со все большим воодушевлением. В особенности ценил я точную формулировку обоих начал теории теплоты, данную Клаузиусом, и впервые проведенное им отчетливое их разграничение. Ведь до того времени в качестве вывода из «вещественной» теории теплоты существовало представление, что переход тепла от тела с более высокой к телу с более низкой температурой аналогичен опусканию весо-мого тела с большей высоты до меньшей, и нелегко было вытеснить это ошибочное воззрение.

Клаузиус проводил свое доказательство второго начала исходя из гипотезы, что «тепло само по себе не переходит от более холодного к более теплomu телу». Но эта гипотеза требует особого пояснения, ибо она выражает не только то, что тепло не переходит от более холодного к более теплomu телу прямым путем, но и тот факт, что не существует способа передачи тепла от более холодного к более теплomu телу без того, чтобы в природе не осталось каких-либо изменений, служащих для компенсации такого перехода.

Стремясь в этом вопросе достигнуть наибольшей ясности, я пришел к такой формулировке упомянутой гипотезы, которая мне кажется проще и удобнее. Эта формулировка гласит: «Никаким способом нельзя процесс теплопроводности сделать полностью обратимым». Этим выражается то же самое, что и в формулировке Клаузиуса, причем не требуется никакого дополнительного пояснения. Процесс, который никаким способом не может быть сделан полностью обратимым, я называл «естественным» (теперь его называют «необратимым»).

Однако ошибка, которую совершают при слишком узком толковании формулировки Клаузиуса и против которой я неустанно боролся в течение всей моей жизни, по-видимому, не искоренена. И по сей день, вместо указанного выше определения необратимости, я встречаю следующее:

«Необратимым является процесс, который не может протекать в обратном направлении». В действительности же этого недостаточно, потому что, прежде всего, очевидно, что процесс, который не может протекать в обратном направлении, каким-либо способом может быть сделан полностью обратимым.

Поскольку решение вопроса о том, является ли некоторый процесс обратимым или необратимым, зависит только от свойств начального и конечного состояний, но не от способа протекания процесса, то при необратимых процессах конечное состояние, в известном смысле, выделено по отношению к начальному состоянию; природа, так сказать, отдает ему большее «предпочтение». В качестве меры такого предпочтения у меня фигурирует энтропия Клаузиуса, а второе начало истолковывается как закон, утверждающий, что в любом естественном процессе сумма энтропий всех тел, участвующих в процессе, возрастает. Указанные выше рассуждения я обработал в своей докторской диссертации, завершенной в Мюнхене в 1879 г.

Впечатление, произведенное этим трудом на тогдашнюю научную общественность, было равно нулю. Из разговоров со своими университетскими преподавателями я точно знал, что они не имеют никакого понятия о его содержании. В качестве диссертации они пропустили его, по-видимому, только потому, что знали меня по прежним работам в физическом практикуме и на математических семинарах. У тех физиков, которым тема была более близка, я тоже не вызвал никакого интереса, не говоря уже об одобрении. Гельмгольц, вероятно, вообще не читал моей диссертации, Кирхгоф категорически не соглашался с ее содержанием, утверждая, что понятие энтропии, которая может быть измерена, а следовательно, и определена только в обратимых процессах, не применимо к необратимым процессам. К Клаузиусу мне не удалось попасть; на мое письмо он не ответил, попытка лично представиться ему в Бонне оказалась безрезультатной, так как я не застал его дома. Я вел переписку с Карлом Нейманом, жившим в Лейпциге, однако и это ни к чему не привело.

Подобные испытания все же не помешали мне глубоко проникнуться сознанием важности этой задачи и продолжить изучение энтропии, которую я рассматривал наряду с энергией как важнейшее свойство физического состояния. Так как максимум энтропии отвечает состоянию равновесия, то знание энтропии позволяет установить все законы физического и химического равновесия. Эту программу я и реализовал в работах, выполненных в течение ряда последующих лет. Сначала в моей мюнхенской диссертации на право чтения лекций в 1880 г. это было сделано для изменения агрегатного состояния, а затем — для газовых смесей, что привело к плодотворным результатам. К сожалению, оказалось, как я потом выяснил, что великий американский теоретик Джозайя Уиллард Гиббс опередил меня, еще раньше сформулировав те же самые положения, частично даже в еще более общем виде, так что и в этой области мои труды не увенчались внешним успехом.

Будучи приват-доцентом в Мюнхене в течение многих лет, я напрасно ждал приглашения в профессию, на что, конечно, шансов было мало, так как теоретическая физика тогда еще не служила отдельным предметом. Тем более настоятельной была потребность так или иначе выдвинуться в научном мире.

С этим намерением я решил разработать проблему о сущности энергии, поставленную Геттингенским философским факультетом на соискание премии за 1887 г. Еще до окончания этой работы, весной 1885 г. меня пригласили в качестве экстраординарного профессора теоретической физики в Кильский университет. Это казалось мне спасением; день, когда министерский директор Альтгоф пригласил меня к себе в отель Марьенбад и более подробно сообщил мне условия, я считал самым счастливым в моей жизни. Хотя в доме родителей я и вел беззаботную жизнь, я все же стремился к самостоятельности.

Конечно, я не догадывался, что этому счастливому случаю я был обязан не столько своим собственным научным успехам, сколько тому обстоятельству, что профессор физики в Киле Густав Карстен был близким другом моего отца. Все же моя радость была неопишуемой, мое честолюбие было удовлетворено оказанным мне доверием.

Вскоре я переехал в Киль; моя геттингенская работа была там вскоре закончена и увенчалась второй премией. Кроме моей разработки проблемы, были представлены еще две другие, которые не удостоились премии. Я попытался выяснить вопрос, почему моя работа не получила первой премии, и ответ нашел в подробном решении Геттингенского факультета. После указания на несколько второстепенных недостатков там значилось: «Наконец факультет должен признать несостоятельными те замечания, в которых автор пытается найти согласие с законом Вебера». С этими замечаниями дело обстояло так. В. Вебер был профессором физики в Геттингене, и между Вебером и Гельмгольцем тогда происходил острый научный спор, в котором я категорически стоял на стороне Гельмгольца. Думаю, что я не ошибался, когда в этом обстоятельстве видел главную причину того, почему Геттингенский факультет отказал мне в первой премии. Если своим поведением я нанес себе ущерб в Геттингене, то, с другой стороны, я привлек к себе внимание в Берлине, и это мне предстояло вскоре почувствовать.

После окончания работы для Геттингена я опять вернулся к своей любимой теме и написал ряд статей, которые собрал вместе под общим заголовком «О принципе возрастания энтропии». В них разрабатывались законы протекания химических реакций, а также диссоциации газов и, наконец, свойства разбавленных растворов. В отношении последних моя теория привела к выводу, что для большинства растворов солей наблюдаемая величина понижения точки замерзания может быть объяснена только диссоциацией растворенного вещества. Это давало термодинамическое обоснование теории диссоциации электролитов, установленной Сванте Аррениусом примерно в то же время. Из-за этого обоснования я, к со-

жалению, имел досадный конфликт, потому что Аррениус в довольно недоброжелательной форме оспаривал применимость моего способа доказательства, причем подчеркивал, что его гипотеза относится к ионам, т. е. к электрически заряженным частицам, на что я мог возразить только то, что термодинамические законы применимы независимо от того, заряжены частицы или нет.

Весной 1889 г., после смерти Кирхгофа, по предложению Берлинского философского факультета, я был приглашен в качестве его преемника на кафедру теоретической физики в университете, сначала экстраординарным, а с 1892 г. — ординарным профессором. Это были годы, в течение которых я испытал, пожалуй, сильнейшее расширение всего своего научного кругозора. Это было потому, что я непосредственно общался с людьми, занимавшими тогда ведущее положение в мировых научных исследованиях. Таким человеком был прежде всего Гельмгольц. Я узнал его и с общечеловеческой стороны и столь же высоко оценил его в этом, как уже издавна — в научном, отношении. Вся его личность, неподкупность суждений, скромный характер воплощали в себе достоинство и истинность науки. К этому присоединялась человеческая доброта, которая глубоко запала мне в душу. Когда во время разговора он смотрел на меня своим спокойным проницательно пытливым и вместе с тем доброжелательным взглядом, меня охватывало чувство безграничной детской преданности, я откровенно мог доверить ему все, что было у меня на сердце, с полной уверенностью, что в его лице я найду справедливого и снисходительного судью, а какое-нибудь одобрительное или даже хвалебное слово из его уст могло осчастливить меня больше, чем любой внешний успех.

Такое происходило со мной несколько раз. К этому я отношу подчеркнутую благодарность, которую Гельмгольц мне высказал после моей речи, посвященной памяти Генриха Герца в Физическом обществе, а также его согласие с моей теорией растворов, которое он выразил незадолго до моего избрания в Прусскую академию наук. Каждое такое небольшое событие я сохраняю в моей памяти на всю жизнь как бесценное сокровище.

Кроме Гельмгольца, я вскоре более близко познакомился и с Вильгельмом фон Бецольдом, которого я знал еще в Мюнхене, и с Августом Кундтом — директором Физического института — человеком темпераментным и всеми любимым за его подлинную сердечность.

Не так легко удавалось мне ладить с другими физиками. Таким был, например, Адольф Паальцов — физик в Высшей технической школе в Шарлоттенбурге, тонкий экспериментатор и притом истый берлинец. Он обходился со мной очень любезно, но у меня всегда было такое чувство, что он меня считает, в сущности, ненужным человеком. Ведь я тогда был среди всех физиков единственным теоретиком, до некоторой степени физиком *suí generis*, что делало мое положение не совсем легким. Я также ясно чувствовал, что в Физическом институте господа ассистенты встречают меня с подчеркнутой сдержанностью. Однако со временем, когда мы лучше познакомились друг с другом, мы сблизились, а с одним из них — Генрихом

Рубенсом — я потом был связан сердечной дружбой в продолжение многих лет, вплоть до его безвременной кончины.

По какой-то случайности одновременно с началом моей деятельности в Берлине некоторое время я был занят работой в области, далекой от моих специальных физических интересов. А именно, как раз в это время за счет министерства Институту теоретической физики в качестве инвентаря была передана большая фисгармония с натуральной чистой настройкой, сконструированная гениальным учителем народной школы Карлом Айтцом в Эйслебене и изготовленная на фортепианной фабрике Шидмейера в Штутгарте. Мне было дано задание — изучить на этом инструменте натуральную настройку. Это я сделал также с большим интересом, особенно с целью выяснения вопроса о той роли, которую играет натуральная настройка в нашей современной вокальной музыке, где отсутствует инструментальное сопровождение. При этом до некоторой степени неожиданно я пришел к тому результату, что при всех обстоятельствах наше ухо предпочитает натуральной настройке темперированную. Даже в гармоничном мажорном трезвучии натуральная терция звучит слабее и менее выразительно, чем темперированная терция. Нет сомнения в том, что этот факт для нынешнего поколения объясняется привычкой, выработанной в течение многих лет и поколений, так как до Иоганна Себастьяна Баха темперированная настройка была отнюдь не общеизвестной.

Помимо знакомства с новыми интересными людьми, мой переезд в Берлин привел к значительному расширению моей научной переписки. Прежде всего я обратил внимание на весьма плодотворную теорию, предложенную В. Нернстом в Геттингене, согласно которой электрические напряжения, появляющиеся в растворах электролитов с неоднородной концентрацией, образуются от взаимодействия электрической силы, вызываемой зарядами, с осмотическим давлением. На основании этой теории мне удалось вычислить разность потенциалов двух электролитических растворов. Моя формула, как мне письменно сообщил Нернст, была подтверждена его измерениями.

В связи с проблемами теории электролитической диссоциации у меня вскоре завязалась оживленная переписка с находившимся в Лейпциге Вильгельмом Оствальдом, который делал различные критические разъяснения, но всегда проводил их в дружеском тоне. Оствальд, по своей натуре имевший большую склонность к систематике, различал три вида энергии, в соответствии с тремя измерениями пространства: энергию, зависящую от расстояния, поверхностную энергию и пространственную энергию. Он говорил, что энергией, зависящей от расстояния, может являться гравитация, поверхностной энергией может быть поверхностное натяжение в жидкости, а пространственной энергией — объемная энергия. На это я возражал, утверждая, между прочим, что никакой объемной энергии, в оствальдовском смысле, не существует. Например, в случае идеального газа энергия даже вообще не зависит от объема, а зависит только от температуры. Если идеальный газ расширяется без совершения

внешней работы, то объем его увеличивается, но энергия не меняется, хотя, по Оствальду, энергия должна была бы уменьшиться, в соответствии с уменьшением давления.

Другой спор возник в связи с вопросом об аналогии между переходом тепла от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой и опусканием весоного тела с большей высоты до меньшей. Еще раньше я подчеркивал необходимость отчетливого разделения этих двух процессов, потому что они принципиально отличаются друг от друга в такой же степени, как различаются друг от друга первое и второе начала теории теплоты. При этом я натолкнулся на противоречие с воззрениями, имевшими тогда всеобщее распространение, и я не мог добиться у своих коллег признания моей точки зрения. Существовали даже такие физики, которые считали ход мыслей Клаузиуса излишне усложненным и к тому же неясным, и которые, в частности, не соглашались с предоставлением теплоте исключительного места среди различных видов энергии, обусловленного введением понятия необратимости. В противовес теории теплоты Клаузиуса они создали так называемую энергетику, в которой первое начало, так же как и у Клаузиуса, выражало принцип сохранения энергии, но второе начало, которое должно указывать направление всего происходящего, проводило полную аналогию между переходом тепла от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой и опусканием весоного тела с большей высоты до меньшей. Из этого следовало, что предположение о необратимости не является существенным для доказательства второго начала; далее опровергалось существование нуля абсолютной температуры ссылкой на то, что можно измерять только разности температур, так же как и разности высот.

Горьким испытанием в моей научной жизни являлось то, что лишь изредка мне удавалось, а точнее, никогда не удавалось получить всеобщее признание какого-нибудь нового утверждения, правильность которого я мог доказать совершенно строго, но только теоретически. Так же вышло и на этот раз. Вся моя аргументация не была услышана. Ведь нельзя выступать против таких авторитетов, как В. Оствальд, Г. Гельм, Э. Мах. Я был совершенно уверен, что мое утверждение о принципиальном различии между теплопроводностью и падением груза в конце концов окажется правильным. Но досадным было то, что я вовсе не испытывал удовлетворения от того, что должен одержать успех в конечном счете. Всеобщее признание правоты моего утверждения пришло совсем с другой стороны, не имеющей никакой связи с соображениями, на которых было основано мое утверждение, а именно, со стороны атомистической теории в том ее виде, как она была развита Людвигом Больцманом.

Для заданного газа, находящегося в заданном состоянии, Больцману удалось составить некоторую величину H , которая обладает тем свойством, что ее значение постоянно уменьшается со временем. Следо-

вательно, для того, чтобы получить принцип возрастания энтропии, нужно только взять отрицательное значение этой величины и отождествить его с энтропией. При этом доказывается также и то, что для процессов в газах характерна необратимость.

Таким образом, фактический ход событий оказался таким, что хотя мое утверждение о принципиальном различии между теплопроводностью и некоторым чисто механическим процессом и одержало победу над воззрением, предлагавшимся тогдашними авторитетами, однако мое участие в борьбе оказалось совершенно излишним, так как и без него точно так же наступил бы перелом.

Понятно, что эта борьба, в которой противостояли друг другу главным образом Больцман и Оствальд, велась довольно оживленно и давала повод для многих ярких эффектов, потому что оба противника по находчивости и природному остроумию были достойны друг друга. При этом я сам мог играть лишь роль секунданта Больцмана, причем моих услуг он, конечно, совершенно не ценил и даже не считал желательными, так как очень хорошо знал, что моя точка зрения существенно отличалась от его точки зрения. Особенно неприятно ему было то, что к атомистической теории, которая составляла основу всей его исследовательской работы, я относился не только равнодушно, но даже несколько отрицательно. Причина этого заключалась в том, что принципу возрастания энтропии, как и принципу сохранения энергии, я приписывал тогда применимость во всех без исключения случаях, в то время как, по Больцману, первый из указанных принципов являлся только вероятностным законом, который как таковой допускает исключения. Величина H в некоторые моменты может также и возрасть. При выводе своей так называемой H -теоремы Больцман совершенно не обращал внимания на этот пункт, а один мой талантливый ученик Э. Цермело подчеркнул обусловленную этим нестрогость обоснования теоремы. В самом деле, в вычислениях Больцмана отсутствует упоминание о допущении молекулярного беспорядка, необходимом для справедливости его теоремы. По-видимому, он считал это чем-то, само собой разумеющимся. Во всяком случае он ответил молодому Цермело с большой остротой, которая, отчасти, задела также и меня, так как работа Цермело появилась с моего одобрения. Так вышло, что всю жизнь как при последующих встречах, так и в своих публикациях и в нашей частной переписке, Больцман сохранял со мной раздраженный тон, и лишь в последние годы его жизни, когда я рассказал ему об атомистическом обосновании своего закона излучения, этот тон уступил место дружескому согласию.

То, что в борьбе против Оствальда и энергетиков в конце концов победил Больцман, для меня было, как это видно из сказанного, само собой разумеющимся фактом. Принципиальное отличие теплопроводности от чисто механических процессов стало общепризнанным. При этом я смог установить один, по моему мнению, замечательный факт. Обычно новые научные истины побеждают не так, что их противников убеждают и они при-

нают свою неправоту, а большей частью так, что противники эти постепенно вымирают, а подрастающее поколение усваивает истину сразу.

В остальном описанные здесь дискуссии представляли для меня лишь относительно малую привлекательность, так как из этого не могло получиться чего-то нового. Поэтому вскоре мои интересы сосредоточились на иной проблеме, которая захватила меня на долгое время и привела к ряду новых работ. Измерения О. Луммера и Э. Прингсхейма по исследованию теплового спектра, проведенные в Государственном физико-техническом институте, привлекли мое внимание к закону Кирхгофа. Этот закон утверждает, что если в откачанном пустом пространстве, ограниченном полностью отражающими стенками, находятся совершенно произвольные излучающие и поглощающие тела, то с течением времени устанавливается такое состояние, при котором все тела имеют одну и ту же температуру, а излучение по всем своим свойствам, в том числе по спектральному распределению энергии, зависит только от температуры, но не от свойств тел. Это так называемое нормальное распределение энергии представляло собой нечто абсолютное, и так как поиски этого абсолютного всегда представлялись мне самой прекрасной задачей исследователя, то я с рвением принялся за работу. В качестве прямого пути решения проблемы предлагалось использовать максвелловские уравнения электромагнитной теории света. Я также думал, что если пустое пространство заполнить простыми линейными осцилляторами или резонаторами со слабым затуханием и различными собственными периодами, то можно ожидать, что обмен энергией между осцилляторами, вызванный взаимоизлучением, с течением времени приведет к стационарному состоянию, соответствующему (по закону Кирхгофа) нормальному распределению энергии.

В результате ряда исследований, некоторые из коих могли быть проведены путем сравнения с имевшимися наблюдениями, такими, как, например, измерения затухания В. Бьеркнеса, и поэтому были надежными, установлено общее соотношение между энергией некоторого осциллятора, обладающего определенным собственным периодом, и энергией излучения окружающего поля в соответствующей спектральной области при стационарном обмене энергией. При этом получился тот замечательный результат, что такое соотношение совершенно не зависит от постоянной затухания осциллятора — обстоятельство, которое для меня было очень радостным и желанным, потому что оно позволяло до такой степени упростить всю проблему, что, вместо энергии излучения, можно было взять энергию осциллятора, и, таким образом, вместо запутанной системы, имеющей много степеней свободы, возникала простая система с одной-единственной степенью свободы.

Конечно, этот результат был не более чем подготовительным шагом к началу решения первоначальной проблемы, которая теперь столь неприступно встала передо мной со всей своей головокружительной высотой. Первая попытка по ее преодолению не удалась, так как мои первоначаль-

ные тайные надежды на то, что излучение, испускаемое осциллятором, каким-нибудь характерным образом отличается от поглощаемого излучения, оказались обманчивыми. Осциллятор реагирует лишь на такое излучение, которое он сам испускает, и не проявляет ни в малейшей мере чувствительности к соседним областям спектра.

К тому же мое предположение о том, что осциллятор должен оказывать одностороннее и, следовательно, необратимое воздействие на энергию окружающего поля, вызывало энергичное возражение со стороны искушенного в этом вопросе Больцмана, который доказал, что по законам классической динамики каждый из рассматриваемых мною процессов может протекать также в строго противоположном направлении.

Таким образом, сферическая волна, испущенная осциллятором, может быть обращена и будет распространяться вовнутрь до тех пор, пока не сойдется на осцилляторе и опять поглотится им, что формально должно давать поглощение энергии осциллятором в том направлении, откуда пришла волна. Такие особые процессы, как сферические волны, направленные внутрь, я мог, конечно, исключить, потому что я ввел некоторое особое условие — гипотезу об естественном излучении, которая в теории излучения играет такую же роль, как и гипотеза о молекулярном беспорядке в кинетической теории газов. Указанная выше гипотеза вводит необратимость в процессы излучения. Однако вычисления все более отчетливо показывали, что в моем понимании узлового пункта проблемы все еще отсутствует существенное звено.

Мне не оставалось ничего другого, как подойти к проблеме еще с противоположной стороны, с точки зрения термодинамики, в которой к тому же я чувствовал себя уверенно, как дома. В самом деле, мое прежнее изучение второго начала теории теплоты здесь мне весьма пригодились, потому что я сразу же почувствовал, что нужно вывести соотношение не между температурой и энергией осциллятора, а между его энтропией и энергией. В процессе работы над этой проблемой по прихоти судьбы оказалось, что обстоятельство, которое прежде я воспринимал как неприятное, а именно, недостаток интереса у моих коллег к избранному мною направлению исследований, теперь, наоборот, принесло известное облегчение в моей работе. Ибо тогда проблемой распределения энергии в нормальном спектре как с экспериментальной, так и с теоретической стороны занимался ряд выдающихся физиков. Но все они вели поиски только в том направлении, что старались установить зависимость интенсивности излучения от температуры, тогда как я подозревал о существовании глубокой связи между энтропией и энергией. Так как смысл понятия энтропии тогда еще не получил подобающей ему оценки, то никто не интересовался методом, которым я пользовался, и я мог проводить свои вычисления не спеша и основательно, не опасаясь помех или опережения с чьей-либо стороны.

Так как для необратимости процесса обмена энергией между некоторым осциллятором и возбужденным им излучением определяющее

значение имеют вторые производные энтропии осциллятора по его энергии, то я подсчитал значение этой величины для того случая, когда для распределения энергии справедлив закон Вина, находившийся тогда в центре внимания, и пришел к тому замечательному результату, что в этом случае обратная величина указанной производной, которую я обозначу здесь через R , пропорциональна энергии. Эта связь была столь поразительно простой, что некоторое время я считал ее совершенно общей и старался обосновать теоретически. Тем временем в результате уточненных измерений такая точка зрения оказалась все же несостоятельной. В то время как при малых значениях плотности энергии и соответственно при малых длинах волн указанная связь, а также и закон Вина превосходно подтверждались, при больших плотностях энергии и соответственно для длинных волн были установлены (впервые Луммером и Прингсхеймом) заметные отклонения. Далее, в измерениях с остаточными инфракрасными лучами плавикового шпата и каменной соли, выполненных Г. Рубенсом и Ф. Курльбаумом, обнаружилось совершенно отличное от закона Вина поведение, но оно было столь же простым, потому что при переходе к большим плотностям энергии и большим длинам волн величина R становится пропорциональной не энергии, а квадрату энергии.

Таким образом, прямыми опытами для функции R были установлены два простых предельных вида: при малых энергиях R пропорционально энергии, а при больших энергиях — квадрату энергии. Понятно, что если из заданного закона распределения по энергии получается некоторое определенное значение R , то и обратно, каждое выражение для R тоже приводит к определенному закону распределения энергии. Дело теперь состояло в том, чтобы найти такое выражение для R , которое давало бы закон распределения энергии, совпадающий с экспериментально установленным. Теперь ничего другого не оставалось, как приравнять в общем случае величину R к сумме двух членов — одного линейного, а другого — квадратного по энергии, так что при малых энергиях решающее значение имел первый член, а при больших — второй. При этом была найдена новая формула для излучения, которую я представил на заседании Берлинского физического общества 19 октября 1900 г. и рекомендовал проверить.

На следующий день утром меня разыскал мой коллега Рубенс и рассказал мне, что после закрытия заседания в ту же ночь моя формула была аккуратно сравнена с данными его измерений и повсюду было найдено удовлетворительное совпадение. Было найдено совпадение также и с данными Луммера и Прингсхейма, которые, правда, вначале считали, что существуют отклонения, но вскоре сняли свое возражение, так как оказалось, как мне устно сообщил Прингсхейм, что найденные отклонения были обусловлены вычислительной ошибкой. Более поздние измерения все снова и снова подтверждали формулу для излучения и притом тем точнее, чем к более тонким методам измерений переходили.

Однако даже если формулу для излучения предполагать справедливой с абсолютной точностью, то все же она имеет только формальный смысл удачно угаданного закона. Поэтому со дня установления этой формулы я был занят тем, что старался придать ей ее истинный физический смысл, и этот вопрос привел меня к рассмотрению связи между энтропией и вероятностью, т. е. к больцмановскому ходу мыслей. Так как энтропия S есть величина аддитивная, а вероятность W является мультипликативной величиной, то я просто положил, что $S = k \ln W$, где k — универсальная постоянная. При этом я исследовал вопрос, может ли то выражение для W , которое получится, если для энтропии S подставить значение, соответствующее найденному из закона излучения, быть истолковано как величина вероятности.

В результате исследования¹ оказалось, что это в самом деле возможно, и что k представляет собой так называемую абсолютную газовую постоянную, отнесенную не к грамм-молекуле или к молю, а к одной молекуле. Нередко она по понятной причине называется постоянной Больцмана. Необходимо, впрочем, заметить, что Больцман никогда не вводил этой постоянной и, насколько я знаю, вообще не думал о ее численном значении, так как для этого необходимо было ввести истинное число атомов. Эту последнюю задачу он целиком передал своему коллеге И. Лошмидту, а сам в своих вычислениях всегда имел в виду возможность того, что кинетическая теория газов представляет только механическую картину. Поэтому для него была достаточной постоянная, отнесенная к грамм-атому. Обозначение этой постоянной буквой k вводилось постепенно. После ее введения еще в течение многих лет, вместо постоянной, в вычислениях пользовались числом Лошмидта L , которое равно числу атомов в одном грамм-атоме.

Что касается величины W , то оказалось, что для того, чтобы можно было истолковать ее как некоторую вероятность, необходимо было ввести некоторую новую универсальную постоянную, которую я обозначил через h , и так как она имела размерность произведения (энергия $\times$ время), то я назвал ее элементарным квантом действия. Таким образом, и для излучения было установлено существование энтропии как меры вероятности в больцмановском смысле. Особенно отчетливо это проявляется в одном предложении, в справедливости которого меня убедил в многократных беседах мой ближайший ученик Макс Лауэ. Указанное предложение гласит, что энтропия двух когерентных пучков излучения меньше суммы энтропий отдельных пучков, в полном соответствии с предложением, утверждающим, что вероятность событий, состоящих из двух зависящих друг от друга событий, отличается от произведения вероятностей отдельных событий. Теперь, когда был окончательно уста-

¹ Этот результат, содержащий введение конечного кванта энергии для осциллятора, был снова доложен Максом Планком перед Берлинским физическим обществом 14 декабря 1900 г. Это было днем рождения квантовой теории. (Прим. Лауэ.)

новлен смысл кванта действия для связи между энтропией и вероятностью, оставался еще полностью неясным вопрос о той роли, которую играет эта новая константа в закономерностях физических процессов. Поэтому я тогда же попытался как-то ввести h в рамки классической теории. Однако, вопреки всем таким попыткам, эта величина оказалась весьма строптивой. До тех пор, пока ее можно было рассматривать как бесконечно малую, т. е. при больших энергиях и при более медленных изменениях во времени, все было в полном порядке. В общем случае, однако, в том или ином месте возникала зияющая трещина, которая тем сильнее бросалась в глаза, чем более быстрыми были рассматриваемые колебания. Провал всех попыток перекинуть мост через эту пропасть вскоре не оставил более никаких сомнений в том, что квант действия играет фундаментальную роль в атомной физике, и с его появлением в физической науке наступила новая эпоха, ибо в нем заложено нечто, до того времени неслыханное, что призвано радикально преобразить наше физическое мышление, построенное на понятии непрерывности всех причинных связей с тех самых пор, как Ньютоном и Лейбницем было создано исчисление бесконечно малых.

Мои тщетные попытки как-то ввести квант действия в классическую теорию продолжались в течение ряда лет и стоили мне немалых трудов. Некоторые из моих коллег усматривали в этом своего рода трагедию. Но я был другого мнения об этом, потому что польза, которую я извлекал из этого углубленного анализа, была весьма значительной. Ведь теперь я точно знал, что квант действия играет в физике гораздо большую роль, чем я вначале был склонен считать, и благодаря этому полностью осознал то, что при разработке атомистических проблем необходимы совершенно новые методы рассмотрения. Развитию таких методов, в которых я сам уже, конечно, не мог принимать участия, послужили прежде всего работы Нильса Бора и Эрвина Шредингера. Своей моделью атома и своим принципом соответствия Бор заложил основы разумной связи квантовой и классической теорий. Шредингер же создал с помощью своего дифференциального уравнения волновую механику и этим установил дуализм волн и частиц.

В то время как таким образом квантовая теория все в большей степени оказывалась в центре моих научных интересов, присоединился еще один принцип, который ввел меня в новый круг идей. В 1905 г. в «Annalen der Physik» появилась статья А. Эйнштейна, содержащая основные идеи теории относительности, появление которой тотчас же живо меня заинтересовало. Во избежание возможного недоразумения я должен здесь сделать некоторые замечания. В самом начале этой автобиографии я подчеркнул, что самой прекрасной научной задачей мне всегда представлялись поиски абсолютного. Может показаться, что это противоречит моему интересу к теории относительности. Однако такое суждение основано на принципиальной ошибке, так как самое относительное предполагает существование чего-то абсолютного; оно только тогда имеет

смысл, когда ему противостоит нечто абсолютное. Часто произносимая фраза «Все относительно» также вводит в заблуждение, потому что она бессмысленна. Таким образом, в основе так называемой теории относительности заложено нечто абсолютное; таковым является определение меры пространственно-временного континуума, и как раз особенно привлекательная задача состоит в том, чтобы разыскать то абсолютное, что придает относительному его подлинный смысл.

Мы можем исходить всегда только из относительного. Все наши измерения имеют относительный характер. Материал инструмента, которым мы работаем, обусловлен месторождением, из которого он происходит, его конструкция обусловлена умением техника, который его придумал, обращение с ним обусловлено теми конкретными целями, которых хочет достигнуть экспериментатор с его помощью. Речь идет о том, чтобы во всех этих данных обнаружить то абсолютное, общезначимое, инвариантное, что в них заложено.

Такое же положение есть и в теории относительности. Ее привлекательность для меня состоит в том, что я стремился из всех ее положений вывести то абсолютное, инвариантное, что лежит в ее основе. Это удастся сделать сравнительно простым образом. Прежде всего теория относительности придает абсолютный смысл такой величине, которая в классической теории имела лишь относительный характер, а именно скорости света. Как квант действия в квантовой теории, так и скорость света в теории относительности являются абсолютными центральными пунктами. В связи с этим оказывается, что такой общий принцип классической теории, как принцип наименьшего действия, остается инвариантным и в теории относительности и соответственно этому в ней сохраняет свою значимость такая величина, как действие. Это имеет место, в частности, и для одной материальной точки и для излучения в пустом пространстве. При этом, между прочим, получается, что излучение обладает инерцией и что энтропия инвариантна по отношению к скорости системы отсчета.

Но это еще не все. В самом существе законов природы абсолютное имеет более глубокие корни, чем это долгое время считали. В 1906 г. В. Нернст выдвинул свою новую тепловую теорему, или, как ее часто называют, третье начало теории теплоты, содержание которого, как я вскоре установил, сводится к гипотезе о том, что энтропия, которая до того времени была определена только с точностью до аддитивной постоянной, является существенно положительной величиной. Ее значение, из которого вытекают все условия равновесия, может быть непосредственно вычислено. Для химически однородных, т. е. состоящих из одинаковых молекул, твердых или жидких тел при температуре абсолютного нуля энтропия равна нулю. Уже это предложение содержит некоторый важный факт, а именно, что удельная теплоемкость твердого или жидкого тела при температуре абсолютного нуля обращается в нуль. Из третьего начала получается также ряд следствий для температуры плавления твердых тел и

для температуры перехода аллотропных модификаций. Если переходить от химически однородных твердых или жидких тел к телам с молекулами различного сорта или к растворам и газам, то вычисление абсолютной энтропии производится при помощи комбинаторного рассмотрения с привлечением элементарного кванта действия. Отсюда определяются химические свойства любых тел и решаются все вопросы о физико-химическом равновесии. Правда, что касается протекания процесса во времени, то здесь вступают в игру другие силы, о которых из значения энтропии нельзя сделать никакого заключения.

Когда с течением времени я вынужден был постепенно принимать все меньшее участие в научных исследованиях, я расширил свою научную переписку, которая меня по-настоящему увлекала и поддерживала. В этом отношении я хочу особо отметить переписку с Кл. Шефером, «Введение в теоретическую физику» которого я считаю непревзойденным в педагогическом отношении по изложению второго начала теории теплоты, а также переписку с Зоммерфельдом по проблеме квантования систем с несколькими степенями свободы. Эта переписка завершилась даже поэтической концовкой, которую я хочу здесь привести, хотя и считаю, что в ней Зоммерфельд явно несправедлив по отношению к своим собственным заслугам в этой области. Так, имея в виду мои исследования по структуре фазового пространства, Зоммерфельд писал:

Der sorgsam urbar macht das neue Land,
Dieweil ich hier und da ein Blumensträußchen fand².

На это я мог лишь возразить:

War ich gepflückt, was Du gepflückt,
Das wollen wir verbinden,
Und da sich eins zum andern schickt,
Den schönsten Kranz draus winden³.

Я всегда испытывал потребность по возможности полно изложить как надежно установленные результаты своей научной работы, так и выработавшиеся с течением времени взгляды по более общим вопросам: о значении точных наук, об их отношении к религии, о взаимоотношении причинности и свободы воли. В соответствии с этой потребностью я охотно принимал многочисленные и с течением лет все более частые приглашения на доклады в академиях, университетах, научных обществах и учреждениях для широкого круга лиц. Такое общение дало мне много ценных стимулов личного характера, которые я с благодарностью сохраняю до конца моих дней.

² Ты целину усердно поднимал,
А я лишь изредка букет цветов срывал.

³ Цветы, что ты и я сорвали,
Друг друга дивно дополняли,
И мы из них с тобой вдвоем
Прекраснейший венок сошьем.

АКАДЕМИЧЕСКИЕ РЕЧИ *

ОТВЕТ М. ПЛАНКА НА ВСТУПИТЕЛЬНУЮ РЕЧЬ К. ШВАРЦШИЛЬДА (26 июня 1913 г.)

Кажется своего рода анахронизмом, что вы, коллега Шварцшильд, только сегодня предстаете перед Академией в качестве вновь вступающего в нее члена. Ведь вы уже многие годы находитесь в нашей среде и плоды ваших трудов украшают отчеты об академических заседаниях. Конечно, если бросить ретроспективный взгляд на историю развития вверенного вам института, то момент вашего фактического вступления в Академию можно датировать сравнительно более близким сроком. Уже прошло шесть лет с тех пор, как скончался основатель и первый руководитель астрофизической обсерватории, один из преданнейших членов Академии Герман Фогель, над гробом которого вы говорили о проявленных им при создании института благородстве и самоотречении, не забытыми и поныне. Начинания Фогеля претворяются вами в жизнь в целях дальнейшего укрепления его института, и тем большее удовлетворение испытывает Академия от той бережности, с которой вы сохраняете созданные им традиции ведущейся астрономами высококвалифицированной работы, которые и впредь будут сохраняться и надлежащим образом усовершенствоваться.

Но вы ставите себе цели в некотором смысле еще более высокие, чем ваш предшественник. Ваше понимание этих целей, как вы нам столь мастерски разъяснили, проникнуто убеждением, что ни астрономия, ни астрофизика не могут достаточно многосторонне развиваться, если не проявляется заботы об их связях с общей физикой и химией таким образом, что все они срастаются в единое целое, части которого взаимно дополняют и поддерживают друг друга. Такая точка зрения с самого начала вашей научной деятельности определила направление ваших работ. И результаты не замедлили сказаться. Принимались ли вы за исследование термодинамического равновесия вещества солнца, пути лучей его света, их влияния на космические частицы, изучали ли их движение при помощи телескопа, почерпение пленки от их действия, вы постоянно ставили физико-химические исследования на службу астрономическим и получали поэтому богатые результаты.

Но ваш последний, наиболее высокий интерес — если я правильно расцениваю — принадлежит общим вопросам. Вы подчиняете электрон-

* *M. Planck*. In: *Max Planck in seinem Akademie-Ansprachen*. Berlin, 1948. Перевод Н. В. Яшковой.

ную теорию принципу наименьшего действия, выражая это просто и убедительно. А большой проблемой устойчивости вы занимаетесь с мюнхенского периода вашей деятельности по сей день.

Удивительно и вместе с тем не случайно, что именно в этой проблеме совпадают, казалось бы, противоположные области точного исследования природы: астрономия и молекулярная физика. И, несомненно, будет не самым слабым свидетельством равной силы человеческого духа и природы, за познание которой он горячо борется, если ему удастся, пользуясь методами молекулярной и звездной статистики, заменить огромным скачком мысли неподвижные звезды молекулами. Поэтому нельзя слишком надеяться, что решение задачи в обоих случаях будет носить аналогичный характер.

Вы в этом отношении выражаетесь очень осторожно, как и подобает подлинному астроному; физики же должны быть в своих утверждениях более смелыми, чтобы продвигать вперед свое дело, и я не хочу отказываться от убеждения, что основа всей прежней статистической механики — дифференциальные уравнения Гамильтона — хотя и могут быть приняты во многих случаях (при не слишком быстрых изменениях состояний) в качестве превосходного приближения, но вообще их никоим образом нельзя рассматривать как точное выражение законов движения. То, что должно быть поставлено на их место, конечно не может быть достигнуто одним ударом воспарившей спекулятивной мысли. Оно будет добыто только путем трудного собирания, шаг за шагом восходящего от отдельного к общему.

Излишне объяснять более подробно, что такое направление работы, как ваше, которое повсюду ищет точек соприкосновения и во многом усматривает единство, как бы предназначено для академической деятельности. Пусть такое взаимное влияние обмена мыслями с вашими коллегами даст еще многие прекрасные результаты. И почаще приносите сюда, в наш несколько душный зал заседаний, свежий воздух с высот Телеграфной горы, — как ответный дар за все то, что вы здесь получаете.

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ А. ЭЙНШТЕЙНА

(2 июля 1914 г.)

Высокоуважаемые коллеги!

Прежде всего примите мою глубокую благодарность за то, что вы оказали мне величайшее благодеяние, которое может быть оказано человеку моего положения. Избрав меня в вашу Академию, вы дали мне возможность освободиться от суесть и повседневных забот и целиком посвятить себя научной деятельности. Я прошу вас не сомневаться в моей благодарности и в усердии моих стремлений, даже если плоды моих трудов будут выглядеть бедными.

Позвольте мне в связи с этим сделать некоторые общие замечания, касающиеся сферы моей деятельности, теоретической физики, в противоположность физике экспе-

риментальной. Один знакомый математик недавно сказал мне полушутя: «Математик уже кое-что может, но как раз не то, что от него в настоящее время требуется». Так же зачастую обстоит дело и с физиком-теоретиком, от которого физики-экспериментаторы ждут совета. Откуда это характерное несоответствие насущным нуждам?

Метод теоретика требует, чтобы в качестве фундамента были использованы общие предпосылки, так называемые принципы, из которых он может дедуцировать следствия. Его деятельность, таким образом, делится на две части. Он должен, во-первых, находить эти принципы, во-вторых, развивать вытекающие из этих принципов следствия. Для решения второй из этих задач его превосходно вооружают уже в школе. И если первая задача для определенной области, иначе говоря для комплекса взаимозависимостей, уже разрешена, то, при достаточном усердии и способностях, результат не заставит себя ждать. Что же касается первой из названных задач, а именно установления принципов, которые должны служить основой дедукции, то это совсем другое дело. Здесь не существует метода, который можно изучить и систематически применять для достижения цели. В больших комплексах данных опыта исследователь видит лишь известные общие черты, общие же принципы, которые могут быть четко сформулированы, он должен как бы выведывать у природы.

Если это формулирование однажды удастся, то начинается развитие следствий, часто позволяющее установить непредвиденные взаимозависимости, выводящие далеко за пределы области фактов, из которых были получены принципы. Но пока еще не найдены принципы, которые могут служить основой для дедукции, отдельные данные опыта ничего не дают теоретику; ему нечего делать с отдельными эмпирически полученными общими закономерностями. Вернее сказать, он должен застыть в состоянии беспомощности перед единичными результатами эмпирического исследования, пока ему не откроются принципы, которые он может сделать основой для развертывания дедукции.

В таком положении находится в настоящее время теория, относящаяся к законам теплового излучения и молекулярного движения при низких температурах. Около 15 лет тому назад никто еще не сомневался в том, что на основе применения к молекулярному движению механики Галилея — Ньютона и теории поля Максвелла можно дать правильное описание электрических, оптических и тепловых свойств тела. И вот тут Планк показал, что для установления закона теплового излучения, согласовывающегося с опытом, должен быть использован метод расчета, несовместимость которого с принципами классической механики становилась все яснее. Этим методом расчета Планк ввел в физику так называемую квантовую гипотезу, которая с тех пор получила блестящие подтверждения. Этой квантовой гипотезой он опрокинул классическую механику для тех случаев, когда достаточно малые массы движутся с достаточно малой скоростью и достаточно большим ускорением, так что сегодня мы можем рассматривать установленные Галилеем и Ньютоном законы движения только как предельные. Но несмотря на старания теоретиков, до сих пор не удалось заменить принципы механики такими, которые бы соответствовали закону тепловых лучей, установленному Планком, иначе говоря, квантовой гипотезе. Хотя несомненно доказано, что теплота может быть сведена к движению молекул, мы должны сегодня признаться, что находимся в понимании основных законов этого движения на том же уровне, как астрономы до Ньютона в понимании движения планет.

Я только что указал на комплекс фактов, для теоретического рассмотрения которых отсутствуют принципы. Но равным образом может случиться, что ясно сформулированные принципы приведут к выводам, которые совершенно или почти совершенно выходят за рамки сферы фактов, доступных в настоящее время опыту. В этом случае, чтобы узнать, соответствуют ли действительности принципы теории, могут потребоваться длительные экспериментальные исследования. Подобную возможность представляет нам теория относительности.

Анализ основных понятий о пространстве и времени показывает, что закон постоянства скорости света в вакууме, установленный в оптике движущихся тел, никоим образом не вынуждает принять теорию неподвижного эфира. Напротив, требуется создать всеобщую теорию, которая учитывала бы то обстоятельство, что в проводимых на Земле опытах никогда нельзя заметить ее поступательного движения.

При этом получает применение принцип относительности, который гласит: законы природы не изменяют своей формы, когда от первоначальной (условной) системы координат мы переходим к новой системе, находящейся относительно нее в состоянии равномерного поступательного движения. Эта теория получила достойные упоминания экспериментальные подтверждения и привела к упрощению теоретического представления о комплексе фактов, уже рассмотренных в их взаимозависимостях.

Но, с другой стороны, эта теория как теория не вызывает полного удовлетворения, потому что сформулированный ранее принцип относительности касается преимущественно прямолинейного движения. Если справедливо, что прямолинейному движению с физической точки зрения не обязательно должен быть придан абсолютный смысл, то напрашивается вопрос, нельзя ли это положение отнести не только к прямолинейному движению. Можно думать, что теорию относительности удастся распространить на более широкий круг явлений, если в основу будет положен принцип относительности в очерченном выше более широком смысле. Это приведет к общей, включающей динамику, теории гравитации. Однако предварительный фактический материал, который мог бы оправдать введение положенного в основу принципа, пока еще отсутствует.

Мы установили, что индуктивная физика ставит дедуктивной, а дедуктивная — индуктивной такие вопросы, ответ на которые требует напряжения всех сил. И да приведут объединенные усилия в недалеком будущем к решающим успехам!

**ОТВЕТ М. ПЛАНКА
НА ВСТУПИТЕЛЬНУЮ РЕЧЬ А. ЭЙНШТЕЙНА
(2 июля 1914 г.)**

Уважаемый коллега!

Своим вступительным словом вы существенно облегчили мне задачу подтвердить то, что Академия охотно использовала сочетание ряда весьма благоприятных обстоятельств, чтобы принять вас в свою среду. Я должен только добавить к сказанному вами, что вы, как показали ваши работы, не только формулируете программу для физиков-теоретиков, но и знаете, как ее осуществить. Обе стороны охарактеризованной вами деятельности, как творческая, так и дедуктивная, необходимы для прогрес-

са науки, обе они должны (в отдельном исследователе — тоже) дополнять друг друга. Деятельность нашей Академии отражает обе эти стороны и не только в физике, но, более или менее явственно, в каждой из наук, с ней связанных.

Но несмотря на равную необходимость обоих методов работы, все же по-человечески естественно, что способности и склонности приводят отдельных людей к предпочтению одного из методов другому. И хотя вы не выразили это ясно, я вас достаточно хорошо знаю, чтобы осмелиться утверждать, что ваша особая любовь принадлежит тому направлению работы, в котором личность проявляется с наибольшей свободой и силой. В таком случае исследователь прежде всего может испытать приятное чувство, что его не так-то легко заменить другими. Конечно, при этом ему угрожает первая из опасностей — случайно погрузившись в некую неизведанную область, вдруг натолкнуться там на упорное сопротивление, будь оно со стороны теоретиков или, что еще хуже, со стороны экспериментаторов. Но как раз в такой борьбе более всего и крепнет наука. К такого рода усилиям можно применить слова Шиллера: «Великое создается в союзе, еще более великое — в сражениях».

Но вы, наверное, не поставите мне сегодня в вину, если я, полностью сознавая многое, что нас объединяет, остановлюсь на тех пунктах, по которым наши воззрения не совпадают. Я не хочу спорить с вами о том, какого рода различие вы делаете между методом расчета и принципом, в особенности о том, каким образом получается, что принцип может быть преодолен посредством метода расчета. В конце концов здесь спорить можно только о словах, на деле же мы без труда понимаем друг друга вполне правильно.

Но в другом, более важном пункте, я не могу удержаться от попытки высказать мое возражение. Если вы называете принцип относительности, в понимании, сформулированном вами первоначально, не вполне удовлетворяющим по той причине, что из различных видов движения в нем отдается предпочтение равномерному прямолинейному движению, то можно, я думаю, с таким же успехом взглянуть на дело обратным образом и увидеть в предпочтении прямолинейного равномерного движения особенно важный и ценный принцип теории, а в осуществлении этой точки зрения — особенное продвижение науки. Ведь законы природы, которые мы ищем, представляют собой все же определенные ограничения, а именно известный специальный отбор из бесконечной разнообразной области вообще мыслимых, логически свободных от противоречий взаимосвязей.

Или, может быть, мы признаем ньютоновы законы притяжения наполовину неудовлетворительными, поскольку вторая сила играет преимущественную роль? Мы больше всего видим в этом обстоятельстве естественное следствие трехмерности нашего пространства, которую мы принимаем как факт, и, будучи разумными физиками, не беспокоимся уже о том, почему пространство не обладает четырьмя или еще большим количеством измерений. Равным образом мы, видимо, можем поставить пред-

почтение прямолинейного равномерного движения в тесную связь с тем особым преимуществом, которым отличается прямая линия от всех пространственных линий.

Это приводит к тому, что в вашем общем принципе относительности лишь более глубоко постигнута, но не устранена необходимость обоснования системы координат, поскольку вы сами недавно доказали, что не все нужные системы координат могут быть приняты с достаточным основанием. Таким образом, граница обоснования в каждом случае должна быть точно установлена; но, спрашивается, какой она должна быть — узкой или широкой?

Но при этом вы знаете так же хорошо, как и я, уважаемый коллега, что в этих различиях мнений дело идет не о противоречиях познания, а о противоречиях того предвосхищения, с которым мы ждем ответа на один из поставленных природе вопросов. И высокое, неоспоримое значение развитой вами теории состоит не в том, каким образом будет получен ответ, а в том, чтобы вообще получить полный ответ, рано или поздно. Будем надеяться, что уже предстоящее 21 августа этого года солнечное затмение, на исследование которого также и наша Академия ассигновала особые средства, оправдает в этом отношении наши ожидания. Каковы бы ни были результаты, перед нами, в любом случае — огромный вклад в науку, в которой, о чем мы должны не без гордости заявить, легче, чем в других науках, разрешаются острейшие деловые противоречия при высоком уважении и сердечном отношении друг к другу. И поскольку все это наличествует и в данном случае, то позвольте мне в заключение выразить это не только в качестве благого пожелания, но и отрадной уверенности, основанной на большом опыте.

**ОТВЕТ М. ПЛАНКА
НА ВСТУПИТЕЛЬНЫЕ РЕЧИ Э. ШМИДТА и К. КАРАТЕОДОРИ
(3 июля 1919 г.)**

Принимая сегодня вас обоих, г-н Шмидт и г-н Каратеодори, в свою среду, Академия особо отмечает значение этого для представительства математики в нашей корпорации. Должны ли мы столь важный день считать также в известном смысле завершением эпохи, в центре которой когда-то на протяжении многих лет блистали имена тройного созвездия — Вейерштрасса, Куммера и Кронекера? Принимая вас, мы выполняем требование, которое наши представители математики уже с давних пор поднимали, без устали подчеркивая по любому поводу, что к старому стволу необходимо прививать молодые ростки и тем самым влить в него свежие соки, что будет способствовать его новому расцвету.

И если бы я попытался коротко охарактеризовать начинание, направленное на обогащение математических исследований при помощи нового

пополнения, то я был бы склонен увидеть в этом своего рода возвращение к природе. Я не хотел бы быть понятым в том смысле, что мне пришло в голову посягать на суверенитет математики в ее области. Ведь именно на суверенитете покоится то, в чем никакая другая наука не может сравниться с математикой, — особое обаяние, являющееся следствием красоты ее построения. Но, с другой стороны, также несомненно, что математика, поскольку она возникла из практических нужд, а именно из счёта, еще и сегодня то и дело вновь обращается к своим паиболее значительным проблемам на основе вопросов естествознания и в этом отношении обогащается. Может быть, даже в этом лежит объяснение примечательного факта, который вы, г-н Шмидт, подчеркнули в своем вступительном слове. А именно то, что значительное математическое творение никоим образом не имеет обыкновения возникать во всех тех случаях, когда для него готова почва, но иногда не одно поколение сменится, прежде чем это творение явится на свет посредством внешнего толчка, кажущегося случайным. Никакой пример не может лучше укрепить эту точку зрения, чем упомянутая вами связь теории интегрального исчисления и теории потенциала.

Да и вы сами, г-н Каратеодори, с такой теплотой указали на двойную привлекательность вариационного исчисления. Одна ее сторона, непосредственная, заключается в том, что взгляд направляется от частных, которые трудно распутывать, на легче обозримое целое и, благодаря этому, создается возможность выразить всю полноту отдельных показаний в одном-единственном простом положении. Другая сторона, еще более удивительная, связана с тем, что, очевидно, не только человек, но и природа благоприятствуют этому особому роду теоретического рассмотрения, будем ли мы понимать это своеобразное обстоятельство как предустановленную гармонию, по Лейбницу, или каким-либо другим образом. Это именно та привлекательность, которой когда-то был воодушевлен наш знаменитый президент Мопертюи при установлении своего принципа наименьшего действия, хотя впоследствии его в этом смысле и постигла неудача, потому что принцип оказался не столь легко постижимым и надежным, как это понимают нынешние математики, располагающие острым оружием вариационного исчисления.

И если сегодня с вами обоими вступает в нашу Академию наиболее молодое поколение математиков, то при этом создается впечатление, что вы как по направлению ваших работ, так и по индивидуальным качествам превосходным образом дополняете друг друга. Один из вас по преимуществу аналитик, другой геометр. Кроме того, специфически немецкое образование вы дополнили сокровищами идей, почерпнутых в результате разнообразной и многолетней научной деятельности за границей. С другой стороны, что касается вашего паучного роста, то вашей общей колыбелью остается Геттинген. Но вы, г-н Каратеодори, даже будучи от него далеко, всегда были связаны с геттингенским кругом весьма тесно, в то время как вы, г-н Шмидт, скоро предпочли путь более самостоятельный.

Но я не хочу больше упражняться в анализе, потому что даже в лучшем случае это будет далеко от совершенства. Поэтому я с большей охотой выражу от имени Академии радость по случаю вашего в нее вступления в надежде на то, что в будущем плоды вашей научной деятельности еще много раз украсят академические издания.

РЕЧЬ ПАМЯТИ ГЕНРИХА РУБЕНСА

(28 июля 1923 г.)

Через несколько недель исполняется годовщина с того дня, как Генрих Рубенс в разгаре творческой деятельности пал жертвой подкравшейся к нему болезни, которой он до конца сопротивлялся со всей своей могучей энергией. Что дали многолетние исследования покойного науке, что значил он сам для своих многочисленных учеников, это уже подробно оценено устно и письменно, причем подчас в весьма трогательной форме. Академии наук лишь сегодня, на своем Лейбницевском заседании, представилась возможность публично почтить его память. И Академия должна воспользоваться этим, чтобы выразить свою скорбь и благодарность, так как Рубенс был всецело предан ей, гордился честью быть ее членом и отдавал ей все свои силы.

Когда Рубенс пятнадцать лет тому назад вступил в академическую среду, он уже был признанным ученым. Первое, что сделало его имя известным в международной физике, это метод остаточных лучей. К этому вскоре добавились другие выдающиеся работы, такие, как измерения излучения в инфракрасном спектре, которые послужили непосредственным поводом к установлению закона распределения энергии в нормальном спектре, или измерения отражательных и излучательных способностей металлов, что экспериментально доказало вычислимость обеих величин при достаточно длинных волнах по электропроводности металлов, как это требуется по теории Максвелла.

Последние из этих работ уже были напечатаны в Трудах Академии. А после того как Рубенс стал членом Академии, он ежегодно публиковал в ее Трудах одно или несколько сообщений, значение которых для науки должно быть оценено тем выше, что Рубенс вплоть до последнего времени бесспорно занимал ведущее положение в своей специальной области. К ним относится разработка, совместно с Р. Вудом, метода кварцевой линзы для изоляции длинноволновых лучей, открытие, совместно с О. фон Бейером, длинноволнового излучения в ртутном спектре, измерения, совместно с Г. Неттнером, в ротационном спектре водяного пара, экспериментальная проверка закона излучения, совместно с Г. Михелем.

То, что Рубенс при проведении своих исследований охотно обращался к помощи своих усердных сотрудников, основывалось на особенностях его дарования и на его методе научной работы. Он не стремился заниматься разведкой трудной проблемы в одиночку и анализировать ее, отгородив-

шись от окружающего мира; он предпочитал вести атаку широким фронтом. И когда проблема была разрешена, он думал не о том, чтобы закрепить за собой ее решение, а о том, как облегчить остальным понимание дела и как сделать добытые знания общим достоянием. Из этого возникла его потребность в передаче научных знаний, его радость при общении с молодыми коллегами и его особое пристрастие к педагогической деятельности, а в итоге — особое воздействие его научной индивидуальности. Несомненно, он был источником многих научных идей, с которыми имя его не оказалось связанным.

Когда Рубенс докладывал о результатах своей работы или работы своих коллег, что он брал на себя весьма охотно, он вначале четко и немногословно излагал историю и значение проблемы, затем разработку метода наблюдения. Излагая ход опытов, он уверенно и красиво чертил на доске, особо подчеркивая существенные детали, писал своим характерным отчетливым почерком — все это усиливало общее впечатление от его глубоких по содержанию и превосходных по форме, почти художественных докладов. Работу, проведенную с величайшей мыслимой точностью и аккуратностью, он считал законченной лишь после того, как она была изложена в форме, пригодной для сообщения и понимания.

Ему было совсем не легко проводить свои точные измерения в этом старом здании физического института на Набережной рейхстага. Сколько трудностей он испытал здесь! Чтобы избавиться от механических и магнитных помех, обусловленных положением здания, он конструировал особые приборы и переносил наблюдения на тихие ночные часы. Зимой он стойчески терпел здесь ледяной холод. Но он любил институт как родной дом. В послевоенные годы эти трудности усугубились тем, что институту угрожали пули политических фанатиков и отмычки ночных грабителей, но Рубенс с честью сохранил наследство, полученное от Гельмгольца. Лишь теперь мы понимаем, насколько подвижнической была его работа; переговоры, имеющие целью найти ему преемника, не дали пока что, к тяжелому ущербу для физики, положительных результатов по той причине, что здание института старо, неблагоприятно расположено и мало пригодно для точных измерений.

Однако секрет научного успеха деятельности Рубенса покоится не только на свойственном ему особом даре проводить тонкие эксперименты и ясно формулировать их результаты. Его работам придает непреходящую историческую ценность то, что он свое искусство ставил на службу великим идеям. Каждое исследование он связывал с какой-либо большой глубокой проблемой. Так и его последнее, уже после смерти появившееся в Трудах Академии, проведенное совместно с его самым молодым сотрудником К. Гофманом, специальное исследование излучения зачерненных плоскостей, было задумано как подготовка к большой последующей работе. Есть одна мысль, которая звучит как лейтмотив всей его научной деятельности: экспериментально преодолеть пропасть между оптическими и электрическими волнами. Благодаря этой проблеме, ставшей неотложной

со времени открытия Г. Герцем электромагнитных волн, перед Рубенсом открылся прямой путь, по которому он следовал с неутомимой энергией и на который он снова всегда возвращался с боковых троп, куда временами сворачивал, чтобы нащупать почву, вместе с тем не пренебрегая возможностью взять лучшее из того, что было на этой тропе добыто. Так, в частности, он использовал открытые им инфракрасные остаточные лучи каменной соли и минерала сильвина для того, чтобы совместно с Ф. Курльбаумом измерить интенсивность излучения в зависимости от температуры, и получил таким образом, видимо, окончательное экспериментальное разрешение вопроса в соответствии с основным законом теплового излучения. Без участия Рубенса формулировка закона излучения и тем самым обоснование квантовой теории, может быть, произошло бы совершенно другим путем и даже не в Германии.

Насколько Рубенсу удалось осуществить свою основную программу работы, проще всего разъяснить, указав, что он расширил объем инфракрасного спектра, доступного измерению, на пять полных октав вплоть до волн длиной около $\frac{1}{3}$ мм, представляющих собой границу излучения паров ртути, в то время как наиболее короткие электрические волны, полученные О. Бейером, имеют длину около 2 мм и, следовательно, разница составляет несколько больше $2\frac{1}{2}$ октав.

Рубенсу мы обязаны также полным анализом этапов трудной и плодотворной исследовательской деятельности, который он продемонстрировал здесь, в своем докладе на Фридриховском заседании в 1917 г., — докладе, приобретшем сейчас новое значение в качестве его научной автобиографии. При его интересе к истории и к большим вопросам науки ему, ярко выраженному физическому экспериментатору, не была чужда ни одна значительная физическая теория. Так, с самого начала он уделял живое внимание теории относительности Эйнштейна и беспрестанно трудился над тем, чтобы понять ее с физической и математической стороны. В последнее время его волновало высказываемое крайним релятивистским направлением утверждение о том, что система мира Птолемея в физическом смысле равнозначна системе мира Коперника. Вскоре он понял, что такое утверждение, по крайней мере в столь всеобщей форме, оказывается необоснованным при тщательном критическом рассмотрении; и это принесло успокоение его здоровому научному мышлению.

Рубенс с первых дней после своего вступления в Академию был одним из самых деятельных ее членов. Естественно, что его стали чаще привлекать к участию в ее делах, и это позволило ему дать новые доказательства своей добросовестности и опытности. В частности, ему выпала честь на Лейбницевском заседании произнести речь памяти Ф. Кольрауша. Он приветствовал Е. Варбурга, который в течение многих лет был его шефом по Физическому институту, а также нашего иногороднего сочлена В. Рентгена по случаю их 25-летнего докторского юбилея. А когда в 1912 г. Королевское общество торжественно праздновало свое 250-летие, Рубенс поехал в Лондон в качестве представителя Академии, где зачитал адрес,

который он сам составил. Он подготовился к этой миссии, тщательно изучив историю Королевского общества, и это отвечало его всегда живому интересу к делу и его педантичной добросовестности. Как далеко теперь от нас это прекрасное время, отмеченное взаимным доверием и международным сотрудничеством!

С чувством высокого долга и ответственности относился он к трудному вопросу о правильном пополнении списка членов Академии, уделяя этому специальное внимание. Он часто выступал с предложениями избрать нового члена-корреспондента. При этом выбор был особенно труден потому, что, по заведенному порядку, физика, при пропорциональном распределении ста корреспондентских мест отделения между десятью специальностями, была представлена, при ее десяти местах, весьма плохо. Когда однажды этот вопрос был поднят, Рубенс энергично настоял на том, чтобы число мест было увеличено по крайней мере до пятнадцати. Как раз в тех случаях, когда при обсуждении на передний план выступало личное, Рубенс со своей спокойной рассудительностью и безошибочным чувством справедливости умел заставить личные симпатии и антипатии отступить, весомо противопоставляя им деловые соображения. Только явное искажение фактов и пустые словесные баталии вызывали его гнев, и тогда он, с подчеркнутой вежливостью, умел разрядить атмосферу, демонстрируя при этом образцы своего остроумия и меткого сарказма.

Однако нельзя в полной мере оценить Рубенса лишь по его значению как физика-экспериментатора в его специальной области. Генрих Рубенс был академиком в полном смысле этого слова. То, что он из всех наград и отличий, полученных у себя на родине и за рубежом, считал свою принадлежность к Академии наивысшей честью, теснейшим образом связано с его пониманием значения этой корпорации. Его глубоко воодушевляла мысль о том, что наука всегда в основе своей едина и нераздельна, сколь бы разнообразными ни были ее отрасли, и что поэтому Академия, воплощающая это единство, имеет цели не только представительства, но и должна служить насущным практическим нуждам, способствуя объединению отдельных наук для общей работы. С этим связана также его мысль о важности гуманитарной культуры в деле образования, что весьма необычно в человеке, который окончил реальную гимназию и две высших технических школы. Он ценил общение с представителями гуманитарных наук и нередко можно было видеть, как он вступал с ними в разговор о предметах, далеких от физики. Так как он имел общительный характер, то одновременно с деловым сближением у него обычно налаживались и личные контакты в самых разнообразных сферах, поэтому его смерть имела широкий отзвук среди представителей разных областей науки.

В последние бурные годы при обсуждении общенаучных дел невозможно было не касаться политических вопросов, которые его, как патриота, глубоко волновали. Эти постоянные волнения и разочарования, особенно после заключения так называемого мира, несомненно, ослабили его сопротивляемость болезни. Однако его энергия, воля к жизни и страстная

преданность своему профессиональному долгу, а также самоотверженная забота его жены помогли ему почти до конца сохранить работоспособность. Во время нашего последнего свидания мы говорили об академических делах, и, прощаясь, он выразил надежду, что скоро снова вернется в строй.

Случилось иначе. Но он навсегда остается с нами, чтобы вдохновлять нас своим примером. До тех пор, пока Академия имеет в своих рядах таких людей, как Генрих Рубенс, ей нечего беспокоиться о будущем.

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ Ф. ПАШЕНА

(2 июля 1925 г.)

Академия оказала мне большую честь, приняв меня в свою среду. Поскольку я воспринимаю это не только как должностное отличие, но и как признание моих научных устремлений, то я выражаю Академии мою глубокую благодарность. Такое признание представляется мне наивысшим из тех, которые могут достаться ученому,

Благодаря стечению особенно счастливых обстоятельств мне удалось очень рано, еще в студенческие годы, найти науку, которая соответствует моим способностям и в которой я мог надеяться полезно применить свои силы. К этим счастливым обстоятельствам я причисляю то, что мне было разрешено с начала обучения работать в физической лаборатории, основанной Августом Кундтом в Страсбурге. В конце концов я посмел присоединиться к группе увлеченных и преданных учеников этого своеобразного физика. Значение Кундта как создателя плодотворной школы экспериментальной физики прежде всего определяется своеобразием его личности. Кундт был натурой высоко художественной. Он был художником и в своих работах по физике, и в воспитании своих учеников. Обладая тонкой физической интуицией и строгой логикой, он не погрязал в мелочах явлений, которые в то время кропотливо исследовались многими экспериментаторами. Он направлял свой взор на взаимосвязь и сущность вещей. Каждый преданный ученик должен был следовать ему, потому что в атмосфере этой лаборатории не было другого пути.

Я должен поблагодарить здесь и другого крупного физика и химика, работавшего в Мюнстере, который решающим образом повлиял на мое развитие, — Вильгельма Гитторфа. Тому, что не было достаточно отточено в школе Кундта, я получил возможность выучиться, будучи ассистентом Гитторфа, а именно выполнению точных измерений в том виде, как они делались Реньо. Огромное впечатление производили самоотверженность Гитторфа, его нелюбовь к внешним почестям, стремление быть преданным только науке.

И вот, увлеченный физикой и освоивший технику тонких точных измерений, я пришел в лабораторию Генриха Кайзера в Ганновере и там на собственном опыте узнал замечательную работу Кайзера и Рунге о спектрах элементов, а затем, сотрудничая с Карлом Рунге, был посвящен в тайны этой науки.

От обаяния спектрального закона я уже не освободился. Едва лишь в моей тюрингенской лаборатории было введено в действие необходимое оборудование, я полностью посвятил себя проблемам этого раздела физики. Мои познания в этой области

были еще весьма скромными, их предстояло экспериментально укрепить, так что сегодня я должен рассматривать в качестве значительной удачи то обстоятельство, что при этом были найдены некоторые факты основополагающего значения. Вскоре я сделался свидетелем того, как мой друг Вальтер Ритц открыл так называемый комбинационный принцип, согласно которому термы появлялись на месте отдельных серий как сущность спектра. Нильс Бор истолковал это обстоятельство. Последующее мощное развитие теоретического спектрального анализа, которое, естественно, повлияло на мои работы, привело меня, чтоб хоть чем-то ему способствовать, к сотрудничеству с Арнольдом Зоммерфельдом, которому мы, как и Бору, исключительно многим обязаны в объяснении и систематизации эмпирических законов.

Если от меня ожидают сейчас программы работ на будущее, то я должен сказать, что я чувствую себя еще неуверенно. Для экспериментального продолжения моих спектральных исследований здесь еще нет оборудования. С другой стороны, исследования, ведущиеся в государственном учреждении, как бы ни отличались они друг от друга, должны входить в общий комплекс.

Различным может быть и направление работы физика-экспериментатора. Речь прежде всего идет о точных измерениях констант уже известного закона, посредством которого явление может быть детально обзримо теоретически и практически. Результат при этом имеет числовое выражение, в котором содержится точнейшее описание названного природного процесса, и позволяет наметить как дальнейшие эксперименты, так и практические применения. Работа такого рода всегда полностью исходит из данных теории. Она состоит в технической проверке, проведении опытов, обоснованных теоретически.

Но в экспериментальной физике имеются и исследования другого рода, — те, которые существенно обогащают теорию. Так, благодаря экспериментальным исследованиям излучения создавалась возможность сформулировать на принципиально новой основе закон излучения черного тела. На эмпирических результатах исследований серий основывался Бор при объяснении спектров и строения атома. Проведение экспериментальных работ такого рода не основывается на теории. Дело идет о проверке некоторых эмпирических правил с целью более точного формулирования и дальнейшего их истолкования. Такого рода исследования осуществляются на высоком уровне и показывают своим возникновением, что еще нет ясности в понимании сущности явления или что имеется двойственное его толкование. В таком положении находится современная физика в своей важнейшей области — оптике, поскольку здесь удалось найти модель, в которой световые волны объединяются с квантами света. Речь и может идти только об объединении этих представлений, потому что каждое из них в своей области применения является достаточно обоснованным. После того как прошло более десяти лет, но не было достигнуто теоретического согласования этих представлений, по видимости противоречащих друг другу, можно надеяться, что новые факты, возникшие в результате счастливо поставленного или истолкованного эксперимента, могут внести сюда окончательную ясность.

Я надеюсь, что своими исследованиями сумею оправдать то доверие, которое вы мне оказали избранием в Академию. При этом я полагаюсь на удачу, которая не может обойти того, кто отважно напрягает все свои силы. И я не сомневаюсь в том, что такая удача в конце концов должна прийти.

ОТВЕТ М. ПЛАНКА
НА ВСТУПИТЕЛЬНУЮ РЕЧЬ Ф. ПАШЕНА
(2 июля 1925 г.)

С вашим вступлением в нашу Академию, г-н коллега, наконец закрылась брешь, насколько она вообще может закрыться, которую мы так болезненно ощущали со времени смерти нашего незабвенного Генриха Рубенса. И я глубоко убежден, что среди немецких физиков нет ни одного, кто с бóльшим правом, чем вы, мог бы претендовать на это место, которое некогда занимал прославленный Август Кундт, преданными учениками которого были вы с Рубенсом. Но, конечно, не только общая школа определяет родственность направления вашей и его работы. Он был почти вашим ровесником и вы с ним благородно соперничали, обсуждая сходные проблемы, хотя и стояли на разных точках зрения и применяли в своей работе разные методы. Благодаря этому своеобразному сотрудничеству были получены богатые результаты! Возникавшие противоречия разрешались вами с острейшей деловитостью и вели к дальнейшему углублению вновь найденного понимания.

Вы сами отметили, что вас в течение длительного времени более всего привлекала спектроскопия. И вы сумели, в весьма скромно оборудованной поначалу лаборатории, добиться почти такой точности при измерении длины волн и энергии, которая могла быть достигнута лишь при помощи наиболее совершенных тогдашних средств. Однако вашим работам придает непреходящее значение то обстоятельство, что вы всегда умели ставить их в связь с принципиальными вопросами большого значения, брались ли вы за проверку уже сформировавшейся теории, как закон излучения Вина и теория релятивистской тонкой структуры спектральных линий Зоммерфельда, или открывали новые, совершенно неожиданные для теоретиков явления, такие, как затухание эффекта Зеемана в сильном магнитном поле.

Таким образом, своими исследованиями вы расширили во многих направлениях наши знания о своеобразии спектроскопических процессов. Введенная вами терминология приобрела авторитетное влияние во всей специальной литературе у нас и за рубежом. И если в настоящее время захотят узнать наиболее точное значение величины заряда элементарных частиц, то обратятся к вашим измерениям.

Разрешите вам пожелать преумножить здесь, в качестве руководителя физико-технического учреждения, те сокровища, что добыты вами в тихом Тюбингене. И чтобы нужное вам оборудование было в достаточном количестве и возможно скорее предоставлено в ваше распоряжение. Ибо это в интересах развития физической науки, а потому в интересах и нашей Академии.

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ Э. ШРЕДИНГЕРА

(4 июля 1929 г.)

Сегодня, когда я приношу свою искреннюю благодарность за ту честь, которая мне оказана избранием меня в Академию наук, мне доставляет особую радость видеть во главе нас бодрым и деятельным всеми признанного мэтра, быть преемником которого в педагогической деятельности для меня большая честь и мнение которого оказало решающее влияние при вашем выборе.

Позвольте мне по возможности кратко выполнить ту неприятную обязанность, которую налагает академическая вступительная речь — а именно, говорить о самом себе.

Старый венский институт Людвиг Больцмана, незадолго до моего появления там трагически ушедшего из жизни, где трудились Фриц Хазенпёрль и Франц Экснер и через который прошли многие другие ученики Больцмана, дал мне возможность проникнуться идеями этого могучего ума. Круг этих идей стал для меня как бы первой любовью в науке, ничто другое меня так не захватывало и, пожалуй, никогда уже не захватит. К современной теории атома я приближался очень медленно. Ее внутренние противоречия звучат как пронзительные диссонансы по сравнению с чистой, неумолимо ясной последовательностью мысли Больцмана. Было время, когда я прямо-таки готов был обратиться в бегство, однако, побуждаемый Экснером и Кольраушем, нашел спасение в учении о цветах. Чтобы путем радикальной перестройки вернуться хотя бы к прежней ясности в теории атома, мной были проверены и отброшены многие свои и чужие исследования. Известное облегчение впервые доставила мне идея де Бройля об электронных волнах, которые я использовал для построения волновой механики. Однако мы еще довольно далеки от действительного постижения того понимания природы, которое подготовлено, с одной стороны, волновой механикой, а с другой — квантовой механикой Гейзенберга.

Теоретическая физика ставит себе цель извлечь из эмпирического многообразия явлений общие черты или закономерности с тем, чтобы в пестром изобилии действительно воспринимаемого каждое событие вытекало бы из этих немногих простых закономерностей с помощью сведения первоначально необозримого многообразия событий к полнотой обозримому многообразию условий опыта. Типичным для формирования науки и образцовым примером такого охвата явлений законами может служить классическая механика: она сводит к немногим основным уравнениям поведение некоторой структуры во всех возможных обстоятельствах, а отдельные случаи при частных условиях она сводит к частным начальным условиям, математически выражаясь, — к частным числовым значениям постоянных интегрирования.

В течение долгого времени пытались распространить на всю физику не только методы классической механики, но и ее саму по причине ее простоты и математической прозрачности. Пытались постичь все явления на основе механической модели. От этого давно отошли и тем более отошли сегодня, когда новейшая фаза квантовой теории низвела классическую механику до ранга науки первого приближения. Животрешущий вопрос, который сегодня занимает нас в этой связи, — должны ли мы, отказываясь от классической механики, отказаться и от ее метода, от ее основного положения о том,

что неизменные законы в сочетании со случайными начальными условиями в каждом отдельном случае однозначно определяют ход явления. Это вопрос о целесообразности нерушимого постулата причинности.

От причинности практически пришлось отказаться уже в рамках классически-механического толкования природы. У меня лично этот факт связан с глубоким юношеским впечатлением от вступительной лекции Фрица Хазенёрля, преждевременно погибшего на войне, которому я обязан основами моей научной индивидуальности. Не будет нарушением законов природы, объяснял нам Хазенёрль, если вдруг вот это полено без видимой причины поднимется в воздух. Согласно механическому пониманию природы, такое чудо, как обратный процесс, не невозможно, а лишь чрезвычайно неправдоподобно.

Но вероятностное понимание законов природы, которое Хазенёрль имел в виду в этом примере, в действительности еще не грешит против постулата причинности. Неопределенность возникает при этом лишь из практической невозможности точно установить исходное состояние тела, состоящего из биллионов атомов. Сегодня, напротив, сомнения в совершенно другом смысле: трудность установления начального состояния рассматривается не как практическая, а как принципиальная, она существует не только для сложной системы, но уже и для отдельного атома или молекулы. Суть таких взглядов в том, что для исследователя природы, как такового, не существует того, что принципиально ненаблюдаемо: уже состояние элементарной структуры не определяется настолько жестко, чтобы вполне определенное воздействие влекло за собой вполне определенное поведение структуры.

Франц Эксер, которому я благодарен за чрезвычайно большое содействие, был первым, кто обсуждал возможность и преимущества акаузального¹ понимания природы в лекциях, опубликованных в 1919 г. В 1926 г. этот вопрос был по-новому поставлен в теории квантов. Он представляется вопросом фундаментального значения. Но я не верю, что в такой форме на него можно будет когда-либо ответить. По моему мнению, тут дело не о суждении относительно действительного свойства природы, как она выступает перед нами, а о целесообразности и удобстве того или иного образа нашего мышления, с которым мы подходим к явлениям природы. Анри Пуанкаре говорит, что мы можем применять к реальному пространству как евклидову геометрию, так и любую неевклидову, не опасаясь вступить в противоречие с фактами. Но физические законы, которые мы открываем, функционально зависят от применяемой нами геометрии, и может статься, что одна геометрия приводит к запутанным, а другая к гораздо более простым законам. Поэтому одна геометрия удобна, другая — неудобна, тогда как такие слова, как «правильная» и «неправильная», неуместны. Подобным образом можно было бы поступать с постулатом нерушимой причинности. Едва ли мыслимы факты опыта, которые позволят окончательно судить о том, абсолютно ли детерминировано явление природы в действительности или частично неопределенно, — они позволяют судить лишь о том, какое толкование приводит к более простой картине наблюдаемого. Однако даже до таких выводов еще далеко. Ведь мы и по отношению к геометрии Вселенной находимся лишь в более неуверенном положении после того, как благодаря Пуанкаре осознали нашу свободу выбора.

¹ В смысле неклассической детерминированности. (Прим. ред.)

ОТВЕТ М. ПЛАНКА
НА ВСТУПИТЕЛЬНУЮ РЕЧЬ Л. ШРЕДИНГЕРА

(4 июля 1929 г.)

Отвечать вам, уважаемый коллега, на вашу речь, обращенную к Академии, задача чрезвычайно для меня привлекательная. Прежде всего уже потому, что я принадлежу к тем вашим товарищам по специальности, которые имеют возможность самым непосредственным образом судить, сколь обогатится Академия, когда в нее волеется ваша молодая энергия. Но, кроме того, мы должны поблагодарить вас за то усилие над собой, которое вы сделали, чтобы дать нам возможность более глубоко заглянуть в мир ваших научных идей и вызвать обмен мнениями о некоторых из поднятых вами вопросах. При этом вы снова продемонстрировали перед нами ту независимость суждений и свежесть мысли, которая давно уже вывела вас на собственную дорогу, а нам известна по вашим прежним работам в саморазличнейших областях физики, — ведь в кругу ваших интересов оказались и динамика систем материальных точек с упругими связями, и теория броуновского движения, и капиллярное давление в пузырьках газа, и акустика атмосферы, а также математическое учение о цветах, интерференционная способность сильно расходящихся лучей, закономерности вырожденных газов и, наконец, принципы квантовой механики.

Сегодня вами высказана чреватая последствиями мысль, а именно: не может ли кризис современной теоретической физики привести к тому, что одновременно с классической теорией лишается его строгой силы и закон причинности. Это положение требует более тщательного обсуждения. И так как вы не только не отвергаете его, но скорее, как мне кажется, относитесь к нему с известным доброжелательным нейтралитетом, я не могу противостоять соблазну сказать, со своей стороны, несколько слов в защиту строгой каузальной физики, обнажить оружие, даже рискуя тем, что я предстану перед вами узколобым ретроградом. Я тем более вынужден сделать это, что тут дело идет не только о физике; если вопрос не будет удовлетворительно разрешен в физике, это может повлечь весьма неприятные последствия далеко за ее пределами.

Вопрос, не обладают ли все, без исключения, закономерности, на которые мы наталкиваемся в природе, в своей основе лишь случайным характером, т. е. не статистического ли они вида, — этот вопрос может быть сформулирован следующим образом. Должны ли мы постоянно искать объяснение для действительной всеобщей ненадежности и неточности, которые присущи каждому отдельному физическому наблюдению, лишь в специальных особенностях соответствующего случая, будь то сложное состояние рассматриваемого физического объекта, будь то несовершенство измерительного инструмента, включая наши органы чувств, или мы должны распространить ненадежность в обратном направлении — на основные элементарные законы физики?

Прежде всего я полностью присоединяюсь к вам в том, что этот вопрос, в сущности, есть вопрос целесообразности. Потому что каждая физическая теория представляет собой конструкцию, которую ум исследователя возводит по собственному усмотрению — так, как ему удастся, и если эта конструкция достаточно хорошо соответствует заданию возможно точнее отобразить природу, то все же никогда не удастся доказать, что эту конструкцию нельзя улучшить.

Однако в любом случае конструкция нуждается в твердом основании, чтобы не повиснуть в воздухе. И если постулат нерушимой причинности не подходит больше для того, чтобы служить основанием, как было до сих пор, то напрашивается контрвопрос: что тогда должно служить основанием «акаузальной» физики? Потому что вообще никакая физическая теория не может развиваться без какой-либо предпосылки, разве лишь выдать за теорию голую регистрацию отдельных фактов наблюдения.

Все же я не хочу здесь заходить столь далеко, чтобы требовать ответа на этот вопрос. Мне будет достаточно, если какие-либо веские основания будут приведены в пользу того, что причинная физика не в состоянии объяснить опытные факты, что таким образом, быть может, рама, в которую она хочет втиснуть явления природы, слишком узка. Как раз тот пример, который вы взяли у вашего слишком рано отторгнутого от наук учителя Фрица Хазенёрля, свидетельствует об обратном. То, что атомы полена при быстром неравномерном движении случайно однажды все устремляются вверх, не только не невозможно, но, с точки зрения причинной физики, этого даже можно ожидать с некоторой вероятностью в течение достаточно длительного промежутка времени. И даже экспериментальное количественное подтверждение подобного закона колебаний является, по-моему, отличной поддержкой постулата строгой причинности, с помощью которого этот закон выведен.

Во всяком случае в прежней физике имеется один вопрос, который нуждается в ревизии, — это, вероятно, тот же вопрос, который вызывает и все сомнения в достоверности закона причинности. В будущем мы должны отбросить до сих пор молчаливо принимавшееся допущение, что мы всегда можем экспериментально с принципиально неограниченной степенью точности создать условия, которые причинно определяют процесс. Это допущение действительно несовместимо с законами квантовой механики. Но оно не является чем-то совершенно неслыханным в точных науках. Например, в биологии его принимают как нечто само собой разумеющееся, но все же биология работает в соответствии с постулатом строгой причинности. Надеюсь, что я не слишком далеко зайду, утверждая, что в биологии собственно наука начинается тогда, когда в нее вводится закон причинности. От этого, как мне кажется, в будущем будет зависеть дело и в физике. Вопрос об условиях, которые несомненно причинно определяют течение природного процесса, необходимо принципиально отделить от дальнейшего вопроса о том, осуществимы ли экспериментально эти условия и в какой степени.

Если вспомнить, что, как известно, при новых проблемах соответствующее формулирование задачи равнозначно уже половине ее решения, то, базируясь на этой точке зрения, можно надеяться, что многие теперешние трудности отступят и что также, быть может, многие различия в мнениях окажутся лишь спором о словах.

Теперь я перехожу к своему последнему и самому сильному аргументу. Это — ссылка на результаты, которые в означенном направлении уже достигнуты. Здесь мне приятно будет ограничиться одним-единственным блестящим примером, а именно результатами ваших собственных работ. Потому что вы были первым, кто показал, как пространственно-временные процессы в атомной системе могут быть фактически полностью детерминированы, но лишь при предположении, что в качестве ее элементов примут не, как до этого, движения точечной массы, а волны материи. И вы показали, как загадочные дискретные собственные значения энергии атома могут быть вычислены с абсолютной точностью из выведенного вами дифференциального уравнения с учетом естественных граничных условий, причем вопрос о физическом смысле волн материи можно пока что оставить открытым.

Я желаю, глубокоуважаемый коллега, чтобы на этом, открытом вами пути вам удалось продвинуться вперед и достичь новых прекрасных результатов. С этим искренним пожеланием успеха, в котором я не сомневаюсь, я говорю вам сегодня от имени Академии: добро пожаловать!

ПРИЛОЖЕНИЕ
БИБЛИОГРАФИЯ

М. ПЛАНК И ВОЗНИКНОВЕНИЕ КВАНТОВОЙ ФИЗИКИ

Л. С. Полак

Развитие квантовой физики в первой четверти XX в. отчетливо делится на два почти равных по продолжительности периода. Первый период — от работ М. Планка 1900 г. до работ Н. Бора 1913 г., второй период — с 1913 до 1925 г., до разработки квантовой механики. Переломным пунктом являются исследования Бора.

Прогресс в развитии физики за это время, как и за любой другой период, является результатом коллективных усилий ученых всех стран, но основную роль в нем сыграли труды четырех великих ученых — Планка, Эйнштейна, Резерфорда и Бора. Если бы этому периоду в истории физики понадобилось дать название, то, аналогично эпохе Галилея — Ньютона или Фарадея — Максвелла, его следовало бы назвать эпохой Планка — Эйнштейна — Резерфорда — Бора.

На грани XX в. на горизонте классической физики, как заметил Кельвин, были два темных облака, омрачавших ее чистое небо: опыт Майкельсона и проблема распределения энергии в спектре черного излучения.

Проблема распределения энергии в спектре «теплового излучения» (или, точнее говоря, проблема распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела) была связана с многочисленными проблемами светотехники, вытекавшими из развития искусственного освещения городов и предприятий. Разработка необходимой системы единиц яркости, интенсивности, освещенности и т. п. также требовала строгого научного фундамента. В непосредственной связи с экспериментальным исследованием развивалась классическая теория теплового излучения. Более того, на грани XX в. именно эксперимент взорвал классическую теорию и, чтобы объяснить опытные факты, заставил ее встать на принципиально новый, неклассический путь.

Разработка проблем теоретической светотехники и излучения света особенно интенсивной была в конце XIX в. в Германии, в частности в Берлине. Это находит свое объяснение как в быстром промышленном развитии Германии в рассматриваемый период времени, так и в серьезной экспериментальной работе Берлинской палаты мер и весов, где работали крупнейшие экспериментаторы-оптики.

В Берлине же работал и Макс Планк, который в течение ряда лет занимался проблемой нормального распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела $E(\lambda, T)$ и которому предстояло сыграть в ее развитии решающую роль, так как он не только нашел правильный

закон распределения энергии, но вместе с тем положил начало новой, квантовой, неклассической физике.

Теория квантов Планка представляет собой классический пример теории, возникшей из неустраняемых расхождений экспериментальных данных и формул, полученных на основе «привычных» (и правильных в широкой области) представлений и понятий. Поэтому существенным оказался вопрос о точности измерений, оценках погрешностей, ширине интервала измеряемых значений и т. п. Развитие экспериментальных измерений $E(\lambda, T)$ может быть кратко представлено в следующем виде.

Эксперименты Дж. Тиндала ¹, А. Крова ² и С. П. Ланглея ³ показали, что даже качественное исследование функции распределения энергии $E(\lambda, T)$ наталкивается на ряд трудностей, присущих этой задаче. Не было подходящих источников излучения, не существовало методов измерения рассеяния излучения в инфракрасной области спектра и достаточно чувствительной аппаратуры для обнаружения «темных тепловых лучей». Все эти трудности еще предстояло преодолеть. С другой стороны, ранние теории для $E(\lambda, T)$, предложенные Е. Лёммелем ⁴ и В. А. Михельсоном ⁵, обнаруживали исторически обусловленные недостатки концепций механики и атомистики, лежавшие в их основе. В теоретических работах Х. Ф. Вебера ⁶, Р. Кофелигети ⁷ и, наконец, В. Вина ⁸, построенных на чисто качественных экспериментальных данных, сделаны попытки найти свойства кривой $E(\lambda, T)$ для того, чтобы найти ее математическую форму. Все эти исследования могут служить хорошим примером того, как трудно различить экспериментальные ошибки, возникающие в экспериментах с недостаточно разработанной методикой измерений, и действительные отклонения опытных данных от предлагаемых теорий.

В 90-х годах Г. Рубенс ⁹ в Берлине и Ф. Пашен ¹⁰ в Ганновере, начиная с 1890 г., собирали экспериментальные результаты, которые легли в основу открытия подлинного характера и математической формы $E(\lambda, T)$.

¹ J. Tyndall. Über leuchtende und dunkle Strahlung.— Ann. Phys., 1865, 200, 36—53.

² A. Crova. Étude des radiations émises par les corps incondenscibles. Mesure optique des hautes températures.— Ann. chem. phys., 1880, 19, 472—550.

³ S. P. Langley. On hitherto unrecognised Wave-lengths.— Philos. Mag., 1886, 22, 149—173.

⁴ E. Lömmel. Theorie der Absorption und Fluorescenz.— Ann. Phys., 1878, 238, 251—283.

⁵ В. А. Михельсон. Опыт теоретического объяснения распределения энергии в спектре твердого тела.— Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1887, 19, 79—99.

⁶ H. F. Weber. Untersuchungen über die Strahlung fester Körper.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1888, 933—957.

⁷ R. von Koversligethy. Grundzüge einer theoretischer Spectralanalyse. Halle, 1890.

⁸ W. Wien. Über die Energievertheilung im Emissionspectrum eines schwarzen Körpers.— Ann. Phys. 1896, 294, Juni, 662—669.

⁹ Цикл работ с 1889 по 1900 г.

¹⁰ Цикл работ с 1893 по 1900 г. Наиболее важные для подготовки возникновения теории М. Планка следующие: F. Paschen. Über Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper. 1 Mitt.— Ann. Phys., 1896, 294, 465—492; 2 Mitt.— Ibid., 1897, 296, 662—723.

Рубенс быстро расширил исследования Лангley. Он работал с многочисленными сотрудниками, в том числе из США (Е. Ф. Николс ¹¹). Проблема электромагнитного излучения была в это время связана с вопросом обнаружения электромагнитной природы инфракрасной радиации и тепловых эффектов электрических волн.

Исследования в этом направлении (Рубенс, Аронс, дю Буэ, Гарбассо, Бьеркнес, Вин) подготовили подход М. Планка к тепловому излучению с электромагнитной точки зрения. Еще раньше Пашен искал возможности вывести $E(\lambda, T)$ из экспериментальных определений распределения энергии в излучении. В июне 1896 г. он независимо от Вина пришел к функции распределения для коротких волн, эквивалентной виновской. Поиск «функции излучения» осложнился проблемой излучения, испускаемого газами, т. е. излучением линейчатых спектров. Вин и Пашен ¹² напяти ряд ограничений для вида функции $E(\lambda, T)$. Замечательные работы В. Вина подготовили цикл исследований М. Планка.

Более тонкие методы измерения были необходимы для опытной проверки закона излучения Пашена — Вина, полученного в 1896 г. В этом направлении сыграли большую роль метрологические работы по методике измерений высоких температур и энергии, излучаемой различными источниками света. Надо отметить прежде всего Л. Холборна и В. Вина ¹³, разработавших методы измерения высоких температур, для чего был использован улучшенный болометр Лангley. Этот метод, сыгравший решающую роль в экспериментальных поисках $E(\lambda, T)$, был развит К. Ангстремом ¹⁴ и использован для абсолютных измерений теплового излучения, а также Курльбаумом ¹⁵ и Р. Гельмгольцем ¹⁶. Этим методом Курльбаум определил значение константы закона Стефана — Больцмана, которое впоследствии применил Планк для определения численных значений k и h . Ст. Джон ¹⁷ экспериментально рассмотрел полость как абсолютно черное тело, а В. Вин и О. Луммер ¹⁸ изучили более точно этот источник излучения, ранее исследованный К. Христиансеном ¹⁹.

¹¹ H. Rubens, E. F. Nicols. Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Welleulänge.— Ann. Phys., 1897, 295, 418—462.

¹² F. Paschen. Über die Emission erhitzter Gase.— Ann. Phys., 1893, 286, 409—443.

¹³ L. Holborn, W. Wien. Über die Messung hoher Temperaturen.— Z. Instrum., 1892, 12, 257—266, 296—307; 2 Abhandl.— Ann. Phys., 1895, 292, 360—396.

¹⁴ K. Angström The quantitative Determination of Radiant Heat by the Method of Electrical compensation.— Phys. Rev., 1894, 1, 365—372.

¹⁵ F. Kurlbaum Notiz über eine Methode zur quantitativen Bestimmung strahlender Wärme.— Ann. Phys., 1894, 287, 591.

¹⁶ R. von Helmholtz Licht und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Berlin, 1890.

¹⁷ Ch. E. St. John. Über die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen und über der Auer'schen Brenner.— Ann. Phys., 1895, 292, 433—450.

¹⁸ W. Wien, O. Lummer. Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper.— Ann. Phys., 1895, 292, 451—456.

¹⁹ C. Christiansen. Über die Emission der Wärme von unebenen Oberflächen.— Ann. Phys., 1884, 257, 364.

Между 1897 и 1899 гг. более систематически, чем прежде, исследованы источники экспериментальных ошибок в определении величин, связанных с нахождением $E(\lambda, T)$. В их числе были рассмотрены: пропускание, несовершенство экспериментально создаваемых полостей как источников черного излучения, отклонения от закона распределения, связанные с расстоянием, «чернота» детектора и другие внешние влияния на результаты измерений. В 1896 г. Николс²⁰ вновь использовал радиометр Крукса, примененный ранее Э. Прингсхеймом²¹ для измерения теплового излучения. Рубенс заменил этот детектор улучшенным термостолбиком, связанным с гальванометром, имевшим магнитную защиту.

В 1899 г. были опубликованы новые экспериментальные измерения распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела: Пашен²² измерил фотометрически и нашел, что закон Пашена — Вина выполняется даже для высоких температур. В то же время для больших длин волн (и не слишком низких температур) Луммер и Прингсхейм²³ установили большие отклонения в значениях постоянных закона. Однако ни этот факт, ни даже кривизна изохромат в координатах $\lg E \sim 1/T$ для фиксированного значения λ , которую они нашли, не привели их к правильному выбору между возможностью ошибок измерения и отклонений от принятого закона. Они отвергли последнее.

Точно так же Рубенс предпочел сохранить привычную теорию и не анализировать большое отклонение экспоненциальной постоянной от принятого значения, которое Г. Бекман нашел еще в 1898 г. с помощью метода остаточного излучения. И Пашен в то же самое время не принял во внимание результаты своих измерений при очень высоких температурах и не поставил вопрос о возможной неправильности принятой теории.

Для энергии излучения абсолютно черного тела в интервале длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$ (в см^3) классической физикой были даны две формулы: формула Вина

$$E_\lambda = c\lambda^{-5}e^{-\frac{b}{\lambda T}} d\lambda, \quad (1)$$

где b, c — постоянные, и формула Рэля — Джинса

$$E_\lambda = 8\pi kT\lambda^{-4} d\lambda, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана.

Как показали опыты Луммера и Прингсхейма²⁴, формула Вина асимптотически верна в области коротких волн ($\lambda T \rightarrow 0$) и дает резкие расхож-

²⁰ E. F. Nicols. Das Verhalten des Quarzes gegen langwellige Strahlung, untersucht nach radiometrischen Methode.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1896, 1183—1196.

²¹ E. Pringsheim. Über das Radiometer.— Ann. Phys., 1883, 254, 1—32.

²² F. Pachen. Über die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers bei höheren Temperaturen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, 7.XI, 959—976.

²³ O. Lummer, E. Pringsheim. Die Verteilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1899, 1, Februar, 23—41.

²⁴ O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 163.

дения с опытом в области длинных волн. В отношении же формулы Рэлея — Джинса опыты Рубенса и Курльбаума²⁵ показали, что она асимптотически верна для длинных волн, но не применима для коротких.

Для того чтобы объединить эти два выражения, было предложено много формул интерполяционного типа, например

$$E_{\lambda} = cT^5 - \mu \lambda^{-\mu} e^{\left(-\frac{b}{\lambda T}\right)^{\nu}} d\lambda, \quad (3)$$

которые при $\mu = 5$, $\nu = 1$ дают формулу Вина и при $\mu = 4$, $\nu = 1$, $b = 0$ — формулу Рэлея.

Первым еще в 1887 г. пытался осмыслить вид функции В. А. Михельсон²⁶. Интересно отметить, что В. А. Михельсон ставил своей целью «указать на возможность применения теории вероятностей в молекулярной оптике». Работа Михельсона, безусловно, имела большое значение в развитии проблемы черного излучения. Почти одновременно с М. Планком пытался изменить саму формулу функции распределения М. Тизен²⁷. Его формула сравнительно хорошо удовлетворяла измеренным значениям остаточного излучения. В силу этого в то время она рассматривалась как имеющая такое же значение, как и формула Планка. Она может быть проще всего построена как точное геометрическое среднее между формулой Пашена — Вина и формулой, предложенной в июне 1900 г. Рэлеем²⁸, и имеет вид

$$\sqrt{E_W E_R} = c'_1 (\lambda T)^{1/2} \lambda^{-5} \exp(-c'_2/\lambda T). \quad (4)$$

Это и есть формула Тизена. Соответствующая ей кривая лучше удовлетворяет экспериментальным данным в средней части кривой формулы Планка, чем кривые Вина и Рэлея.

«Когда я оглядываюсь на времена 20-летней давности, — говорил Планк в Нобелевской речи, прочитанной им на заседании Шведской Академии наук в Стокгольме 2 июля 1920 г., — времена, когда впервые из ряда опытных фактов начали вырисовываться понятия и величина физического кванта действия, и на долгий извилистый путь, приведший в конце концов к ее открытию, то все это кажется мне теперь новой иллюстрацией к давно сказанным словам Гёте, что человек заблуждается, покуда у него есть стремления»²⁹.

²⁵ Н. Rubens, F. Kurlbaum. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1900, 25.X, 929.

²⁶ В. А. Михельсон. Опыт теоретического объяснения закона распределения в спектре твердого тела. — Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1887, 19, 79; Philos. Mag., 1888, 25, 425. Подробнее см.: В. А. Соколов. К истории закона черного излучения (об исследованиях Михельсона). — Усп. физ. наук, 1951, 275—283, 13, вып. 2. См. также ниже.

²⁷ М. Thiesen. Über das Gesetz der schwarzen Strahlung. — Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 65—70; Über allgemeine Naturkonstanten. — Ibid., p. 116—121.

²⁸ Lord Rayleigh. On the character of the complete Radiation at a given Temperature. — Philos. Mag., 1889, 27, 460—469; Remarks upon the Law of complete Radiation. — Philos. Mag., 1900, 49, 539—540.

²⁹ М. Планк. Возникновение и постепенное развитие теории квант. — Наст. изд., стр. 603.

Что же представлял собой сам Планк как ученый к началу XX в. Для физики второй половины XIX в. он являлся необычайной фигурой. Он был физиком-теоретиком и в этом отношении, как и сам отмечает, как бы физиком *sui generis*. Планк занимался исследованиями в области термодинамики и получил исключительно ценные результаты в анализе самого понятия энтропии и в приложениях энтропии к изучению термодинамики необратимых процессов. В этих и других исследованиях им руководила идея поисков абсолютных законов природы, «...а поиски законов, относящихся к этому абсолютному, представляются мне самой прекрасной задачей в жизни ученого»³⁰. Вместе с тем Планком было отчетливо и правильно понято взаимоотношение физической теории и эксперимента. «Факты, — говорил Планк, — образуют ту Архимедову точку опоры, на которой самая увесистая теория приподнимается на своем постаменте»³¹.

Продолжая уже существующую традицию, Планк подошел к проблеме распределения энергии в спектре абсолютно черного тела с тех же позиций, с каких рассматривали ее Вин и другие ученые, т. е. исходя из идей электромагнитной теории света. Действительно, вначале Планк полагал, что эта проблема может быть решена прямым применением законов классической электродинамики. Поэтому он рассмотрел в самом общем виде законы излучения и поглощения линейного резонатора. На самом деле это был косвенный путь, так как он исследовал поток энергии через поверхность шара, описанного вокруг резонатора, не доверяя только что возникшей электронной теории Лоренца.

Длительный ряд исследований в этом направлении привел Планка к выводу о независимости соотношения энергии резонатора и его излучения в одной и той же спектральной области от природы резонатора (и в первую очередь от его постоянной затухания). В силу этого задача резко упрощалась, поскольку вместо энергии излучения (сложная система с огромным числом степеней свободы) можно было рассматривать энергию резонатора (простая система с одной степенью свободы).

При попытке решить поставленную проблему Планк сначала потерпел неудачу, так как не оправдалась его «...первоначальная робкая надежда на то, что испускаемое резонатором излучение будет каким-нибудь характерным образом отличаться от поглощаемого, благодаря чему явилась бы возможность вывода дифференциального уравнения, интегрированием которого можно было бы получить особые условия для свойств стационарного излучения...»³².

Предположение Планка, что резонатор может односторонне, а потому необратимо действовать на энергию окружающего его поля излучения, встретило справедливое возражение Больцмана, который показал, что оно противоречит классической динамике.

³⁰ М. Планк. Научная автобиография. — Наст. изд., стр. 649.

³¹ М. Planck. Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis. Gesammelte Reden und Aufsätze. Leipzig, 1922, S. 67.

³² М. Планк. Возникновение и постепенное развитие теории квант, стр. 695.

В итоге этой подготовки к штурму проблемы она все же по-прежнему «...казалась еще неприступнее в своей страшной высоте» ³³.

По этому поводу он писал: «...не оставалось ничего другого, как подойти к проблеме еще с противоположной стороны, с точки зрения термодинамики, в которой к тому же я чувствовал себя уверенно...» ³⁴.

При этом он исходил из того, что в замкнутой пустой полости при заданной температуре распределение энергии по длинам волн не зависит от материала, из которого изготовлены стенки полости. В силу этого он мог для этих стенок предположить любое строение, удобное для вычислений. Единственным условием, которое налагается на это строение, является способность стенок данной структуры излучать и поглощать радиацию, т. е. осуществлять обмен энергией между веществом стенки и средой (эфиром).

Естественно, что Планк выбрал простейшее строение, а именно ансамбль вибраторов Герца, каждый из которых имел свою частоту и действовал при поглощении излучения как резонатор.

Сначала Планк произвел подсчет средней плотности излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, согласно методам классической электродинамики, не вводя никаких противоречащих или дополняющих ее предположений ³⁵. Он получил для связи E_ν со средней энергией вибратора U формулу

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U d\nu. \quad (5)$$

Тогда как все прежние исследователи стремились выразить только интенсивность излучения в зависимости от температуры, Планк «...подозревал о существовании глубокой связи между энтропией и энергией» ³⁶. Этот новый подход был тем более смелым, что в то время обширный круг применений понятия энтропии еще не был в должной мере изучен физиками.

Для дальнейших рассуждений Планк использовал второе начало термодинамики, показав, что если энтропия системы резонаторов S есть известная функция энергии колебания резонатора U , то закон распределения энергии в спектре черного излучения может быть найден.

Как известно, при постоянном объеме

$$dS = \frac{dU}{T}. \quad (6)$$

Если считать, что закон Вина верен, то

$$U = - \nu e^{-\beta\nu/T} \cdot A, \quad (7)$$

³³ Там же, стр. 604.

³⁴ М. Планк. Научная автобиография, стр. 658.

³⁵ М. Planck. Ann. Phys., 1900, 4, 69, см. наст. изд., стр. 191.

³⁶ М. Планк. Научная автобиография, стр. 658.

(A — постоянная), а

$$\frac{dS}{dU} = -\frac{1}{\beta v} \ln \frac{U}{Av} \quad (8)$$

и

$$\frac{1}{L} = \frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{c'}{U}, \quad (9)$$

где c' — постоянная.

Еще в 1899 г. Планк вывел закон Вина при помощи этого уравнения, полученного им из чисто термодинамических соображений³⁷.

Планк считал, что он нашел таким образом обоснование общего закона распределения, удовлетворяющего известным тогда экспериментальным данным, потому что руководствовался определенными методологическими соображениями о характере, который должны иметь общие законы природы. Он писал: «Так как в проблеме, взятой в целом, речь шла об универсальном законе природы и так как и тогда, так же как и сегодня, я исходил из воззрения, что закон природы выражается тем проще, чем он является более всеобщим (правда, вопрос о том, какая формулировка должна рассматриваться как простейшая, не всегда может быть решен без сомнений и удовлетворительно), то продолжительное время я думал, что закон, согласно которому величина $1 / \frac{d^2S}{dU^2} = L$ пропорциональна энергии, должен представлять собой фундамент полного закона распределения энергии»³⁸.

Однако, несмотря на глубокую уверенность Планка в справедливости найденного им соотношения между энтропией и энергией резонатора, уверенность, основанную как на опытных данных, согласно которым величина L в области малых длин волн пропорциональна энергии, так и на убеждении Планка в том, что всеобщие законы природы должны быть просты, все же эксперимент заставил его пересмотреть найденные им результаты. Упомянутые выше опыты Рубенса и Курльбаума показали, что величина L в области больших длин волн пропорциональна второй степени энергии. Впрочем и эта зависимость представлялась Планку простой, что вряд ли можно оспаривать, каким бы неопределенным ни было понятие «простоты физического закона». Поэтому Планку предстояло найти новое выражение для величины L , удовлетворяющее найденному экспериментально закону распределения энергии. И в поисках нового общего закона Планк также руководствовался идеей отыскания наивозможно простейшего выражения. Но здесь, на рубеже новой квантовой физики, критерий простоты делается все более зыбким, ибо что же действительно является наипростейшей формулировкой закона?

³⁷ *M. Planck. Über irreversible Strahlungs Vorgänge. 5 Mitt.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, 440—480.*

³⁸ *M. Planck. Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie.— In: Vorträge und Erinnerungen. Stuttgart, 1949, S. 128.*

В своих воспоминаниях Планк пишет: «В заседании Немецкого физического общества 19 октября 1900 г. Курльбаум сообщил результаты измерений энергии, проведенных им совместно с Рубенсом, из которых, между прочим, следовало, что с ростом температуры интенсивность излучения черного тела всегда оказывается пропорциональной температуре T в резком противоречии с законом распределения Вина, согласно которому интенсивность излучения должна оставаться постоянной. Этот результат был мне устно сообщен авторами за несколько дней до заседания; поэтому я имел время еще до заседания рассмотреть вытекающие из него следствия моим методом и использовать его для подсчета энтропии соколеблющихся осцилляторов. Если для высоких температур интенсивность излучения J_ν делается пропорциональной температуре, то и энергия осциллятора пропорциональна ей (согласно с $U = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} J_\nu$); следовательно, $U = cT$, и отсюда интегрированием $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ получим

$$S = c \ln U.$$

Следовательно,

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{c}{U^2}.$$

Это соотношение при больших U должно заменить равенство $\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{1}{3U}$, имеющее место при малых значениях U . Если теперь искать общее соотношение, которое содержит оба указанных следствия как граничные случаи, то как простейшее получим выражение

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{1}{U \left(\beta + \frac{U}{c} \right)} \quad \text{»}^{39}. \quad (10)$$

Работа Планка, доложенная 19 октября 1900 г., названа им «Über ein Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung»⁴⁰ (Об одном улучшении закона излучения Вина). Таким образом, речь идет лишь об улучшении классического закона Вина.

Сообщение это начинается со ссылки на экспериментальные работы Луммера и Прингсгейма, Курльбаума и Рубенса, а также Пашена, которые устанавливают, что «закон распределения энергии Вина не имеет всеобщего значения..., а имеет характер предельного закона...»⁴¹.

В работе «Entropie und Temperature strahlender Wärme»⁴² (Энтропия и температура лучистой энергии) Планк показал, что закон Вина следует из формулы (2) и наоборот.

³⁹ M. Planck. Zur Geschichte der Auffindung des Physikalischen Wirkungsquantum (Fassung letzter Hand).— In: Vorträge und Erinnerungen. 1949, S. 22—23.

⁴⁰ M. Planck. Verhand. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 202—204; наст. изд., стр. 249.

⁴¹ Там же, стр. 203.

⁴² M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 719—737; наст. изд., стр. 234.

Там же Планк показал, что для определения энтропии надо знать не только суммарную энергию всех резонаторов, соответствующих излучению, но и энергию каждого резонатора. «...В результате этого я пришел к конструированию совершенно произвольного выражения для энтропии, которое, хотя и было бы сложнее выражения Вина, но удовлетворяло бы, подобно ему, всем требованиям термодинамической и электромагнитной теории»⁴³. Между всеми таким образом определяемыми выражениями, которые ближе всего по простоте к закону Вина и хорошо представляют экспериментальные факты, Планку «особенно бросилось в глаза одно», удовлетворяющее всем требованиям и имеющее вид (10).

Планк указывает, что это выражение является простейшим из всех, которые дают S как логарифмическую функцию U , что требуется статистической вероятностной концепцией энтропии, и которые, кроме того, при малых значениях U приводят к указанному выше выражению закона Вина.

Последнее выражение (10) для $\frac{d^2S}{dU^2}$ увязывается и с законом Рэлея, если положить $\beta = 0$.

Из формулы (10) получим

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \alpha \ln \frac{3 + U}{U} \quad (11)$$

или

$$U = \frac{\gamma c_1}{e^{c_2/T} - 1}, \quad (12)$$

где α , β , γ , c_1 , c_2 — некоторые постоянные.

Как еще в 1893 г. показал Вин⁴⁴, спектральная плотность энергии E_ν должна быть пропорциональна кубу частоты, умноженной на некоторую функцию ν/T ,

$$E_\nu = \nu^3 \psi(\nu/T) d\nu, \quad (13)$$

а следовательно, при помощи найденного Планком соотношения (1) получим

$$U = \nu \psi(\nu/T). \quad (14)$$

Таким образом,

$$U = \frac{c_1 \nu}{e^{c_2 \nu/T} - 1} \quad (15)$$

и, согласно выражению (1),

$$E_\nu = \frac{c_1 \nu^3 d\nu}{e^{c_2 \nu/T} - 1} = \frac{c_1 \lambda^{-5} d\lambda}{e^{c_2 / \lambda T} - 1}. \quad (16)$$

⁴³ M. Planck. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1900, 2, 203.

⁴⁴ W. Wien. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1893, 9.II. 55.

Это и есть формула Планка, которая хорошо согласуется с экспериментальными измерениями как в длинноволновой, так и в коротковолновой областях. Так скромно появилась на свет формула, которой предстояло стать началом новой эпохи в развитии физики.

Что произошло дальше? В своих воспоминаниях Планк пишет: «На следующий день утром меня отыскал коллега Рубенс и рассказал мне, что он после конца заседания глубокой ночью сравнил мою формулу и данные своих измерений и нашел повсюду радующее согласие. Точно так же Луммер и Прингсхейм, которые первоначально думали, что они установили отклонения от моей формулы, скоро сняли свои возражения, потому что, как сообщил мне устно Прингсхейм, найденные отклонения были вызваны ошибкой в вычислениях. В более поздних измерениях (H. Rubens, G. Michael. Phys. Z., 1921, 22, 569) формула (16) была вновь подтверждена и притом тем точнее, чем тоньше были применяемые экспериментальные методы»⁴⁵.

Во многих книгах по физике и даже в исторических обзорах часто пишут, что Планк первоначально получил свой закон, интерполируя между законом Вина и законом Рэля — Джинса. В действительности дело обстояло совсем не так. Рэлей вывел свой закон в 1900 г., т. е. в том же году, что и Планк. В своей работе Рэлей⁴⁶ исходил из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Он вывел известную формулу (2), полученную в результате подсчета, основанного на том, что каждая степень свободы имеет энергию $\frac{1}{2} kT$. Неудовлетворительность этой формулы для спектра излучения черного тела в целом общеизвестна, хотя, как мы отметили выше, она асимптотически правильна для длинных волн; также хорошо известны и были отмечены уже вскоре после появлений этой формулы абсурдные результаты⁴⁷, к которым она приводит (так называемая «ультрафиолетовая катастрофа»). Неудовлетворительность формулы Рэля, конечно, облегчила физикам понимание необходимости нового неклассического подхода к проблеме.

Ни в работах 1900 г., ни в работах 1901 г. Планк не ссылается на результат Рэля. То обстоятельство, что вывод Планка не может быть согласо-

⁴⁵ M. Planck. Vorträge und Erinnerungen, S. 23.

⁴⁶ W. Rayleigh. Philos. Mag., 1900, 49—50, 539; J. H. Jeans. Philos. Mag., 9—10, 1905, 91.

⁴⁷ Как курьез можно отметить, что по формуле Рэля — Джинса, серебряная пластинка при 15° С должна была бы испускать видимый свет значительной интенсивности. К той же неверной формуле Рэля — Джинса пришел и Лоренц, рассматривая излучение как сумму электромагнитных импульсов, испускаемых электронами при изменении скорости их движения в металле в момент столкновений с молекулами. Вычислив энергию, испускаемую и поглощаемую пластинкой металла и разделив первую на вторую, Лоренц получил для излучения черного тела формулу Рэля — Джинса. Однако при выводе Лоренц ограничился рассмотрением только тех случаев, когда свободный пробег электрона велик по сравнению с интервалами резкого изменения скорости. Таким образом, формула Рэля — Джинса выведена Лоренцом лишь для больших длин волн, т. е. для той области, где она действительно оправдывается.

ван с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, не вызвало больших возражений, так как этот закон представлялся недостаточно обоснованным и служил предметом оживленной дискуссии в физико-математической литературе. Однако неспособность классической теории дать правильный закон распределения энергии в спектре излучения, естественно, заставляла сомневаться в универсальной значимости этой теории для объяснения физических явлений.

В первоначальном виде формула Планка скорее всего может быть названа эмпирической, так как уравнение (10) не имеет настоящего теоретического обоснования.

Планк произвел исследование вопроса в чисто термодинамическом аспекте, не углубляясь в проблему связи энтропии с вероятностью и в фундаментальные положения атомистической статистической физики, потому что, как он сам указывает, он «... в то время был настроен еще слишком феноменологически, чтобы задаться вопросом о связи между энтропией и вероятностью...»⁴⁸.

Лишь поставив перед собой задачу теоретического обоснования полученной формулы, Планк смог преодолеть эту ограниченность своего мировоззрения того периода. Он увидел, что обоснование найденной формулы требует введения и развития новых идей и соотношений. А это, в свою очередь, позволило ему сделать решающий в истории физики шаг.

Почти два месяца, до середины декабря 1900 г., Планк посвятил упорным поискам теоретического обоснования своей формулы. Зная сложившееся мировоззрение 43-летнего Планка — автора многочисленных работ в духе классической физики, ученика Гельмгольца, — можно представить, сколько он перепробовал за это время всевозможных путей и формальных приемов, чтобы найти новому закону место в единой классической картине физических явлений. Но его не удавалось найти!

В своей Нобелевской речи, произнесенной 2 июня 1920 г., Планк говорил: «Однако если бы даже эта формула излучения была абсолютно точной, ее значение ограничивалось тем, что она была лишь счастливо обнаруженной интерполяционной формулой. Поэтому с самого дня ее установления передо мной возникла задача — отыскать ее подлинный физический смысл, и эта проблема привела меня к рассмотрению связи между энтропией и вероятностью в духе развития идей Больцмана. Именно на этом пути после нескольких недель напряженнейшей в моей жизни работы темнота прояснилась, и передо мною забрезжил свет новых далей (*neue ungeante Fernsicht aufzudammern begann*)»⁴⁹.

Заседание Прусской Академии наук, на котором Планк изложил соображения о необходимости существования еще одной универсальной постоянной (h), происходило 18 мая 1899 г. Если считать, что квантовая

⁴⁸ М. Планк. Возникновение и постепенное развитие теории квант. — Наст. изд., стр. 607.

⁴⁹ М. Planck. Vorträge und Erinnerungen, S. 129.

теория представляет собой, в отличие от классической физики, область, для которой h нельзя с достаточным приближением считать равной нулю, то этот день является в некотором смысле слова днем рождения квантовой теории. С большим правом этим днем является 14 декабря 1900 г., когда Планк в заседании той же Академии доложил о своем законе излучения (*Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum*)⁵⁰. Здесь он сразу же рассмотрел и точные значения универсальных постоянных k и h .

Планк совершенно ясно понимал, что без введения дискретности энергии резонаторов, выраженной через $h\nu$, никакой вывод его закона невозможен. Понимал ли он все великое значение своего открытия?

Во время долгих прогулок в Грюневальде Макс Планк говорил своему сыну Эрвину о «самом большом открытии в физике со времен Ньютона», над которым он работает. Это важное замечание дошло до нас через В. Гейзенберга, который сам слышал его не от Эрвина, а от третьего лица. Это сообщение дошло до нас в двух версиях:

«Его сын Эрвин Планк вспоминал об этом времени, что он гулял с своим отцом в Грюневальде, что Планк в течение всей прогулки возбужденно и волнуясь рассказывал о результатах своих исследований. Он говорил ему примерно так: «Или то, чем я занимаюсь теперь, есть совершенная бессмыслица, или речь идет, может быть, о самом большом открытии в физике со времен Ньютона»⁵¹.

«...От сына Планка позднее стало известно, что ему, еще когда он был ребенком, отец во время длинных прогулок по Грюневальду рассказывал о своих новых идеях. Он говорил ему, что он чувствует, что им или сделано открытие первейшего значения, может быть сравнимое с открытием Ньютона, или он совершенно заблуждается...»⁵².

Неясно, с чем мы имеем дело. Может быть, это легенда, так как маловероятно, что Планк мог беседовать так со своим семилетним тогда сыном и что последний надолго запомнил этот разговор. Вероятно, это характерный перенос в процессе оценки более поздними исследователями замечательного периода идейного переворота в физике. Естественное желание думать, что великие творцы знают, что творят великое дело. Так или иначе, а такая легенда существует.

Психологическая сторона открытия лучше всего обрисована самим Планком в следующем письме Р. Вуду, которое мы полностью приводим:

«Глубокоуважаемый коллега!

Вы высказали желание (после нашего прекрасного обеда в Trinity

⁵⁰ M. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 237—245; наст. изд., стр. 251.

⁵¹ W. Heisenberg. Zum 100 Geburtstag von Max Planck. Festrede in Maximiliansgymnasium am 14 Mai 1958.— In: Stimmen aus dem Maximiliansgymnasium, № 6. München, 1958, S. 9; A. Hermann. Frühgeschichte der Quantentheorie, Mosbach in Baden, 1969, S. 33.

⁵² W. Heisenberg. Physik und Philosophie. Berlin, 1959, S. 16.

Hall), чтобы я изложил Вам по возможности больше соображений о психологической стороне того, что в свое время привело меня к установлению гипотезы квантов энергии. Я хочу в дальнейшем попытаться удовлетворить это Ваше желание.

Коротко и сжато я могу все дело назвать актом отчаяния (*Akt der Verzweiflung*). Потому что по природе я миролюбив и не расположен к рискованным приключениям. Но я тогда уже 6 лет (с 1894 г.) бился над проблемой равновесия между излучением и материей, не достигнув никакого успеха; я знал, что эта проблема имеет фундаментальное значение для физики, и я знал формулу, которая воспроизводит распределение энергии в нормальном спектре; теоретическое объяснение должно было быть поэтому найдено любой ценой и никакая цена не была бы слишком высока. Классическая физика для этого недостаточна, это было мне ясно. Потому что согласно ей энергия должна с течением времени целиком перейти из материи в излучение. Так как она этого не делает, то должна существовать какая-то новая универсальная постоянная, которая может обеспечить, чтобы энергия не распадалась. Но узнать, как это сделать, можно только в том случае, если исходить из определенной точки зрения. Я пришел к этой точке зрения благодаря тому, что твердо держался обоих законов теории теплоты. Эти оба закона казались мне тем единственным, что при всех обстоятельствах должно оставаться неизменным. В остальном я был готов к любой жертве в моих прежних физических убеждениях. Ну, вот Больцман объяснил осуществление термодинамического равновесия через статистическое равновесие; если эти его соображения применить к равновесию между материей и излучением, то оказывается, что преобразование в излучение может быть предотвращено предположением, что энергия с самого начала вынуждена пребывать в определенных количествах (*Quanten*). Это было чисто формальное предположение, и я первоначально не думал много об этом (*und ich dachte wir eigenthlich nicht viel dabei*), памятуя только лишь о том, что я при всех обстоятельствах любой ценой должен добиться положительного результата.

Надеюсь, что мое изложение хоть в некоторой степени отвечает вашему желанию. Для дальнейших дополнений посылаю Вам одновременно отпечаток английского издания моего нобелевского доклада на ту же тему. Я охотно вспоминаю о днях, проведенных в Кембридже, доставивших мне большое удовольствие, и о совместном пребывании там с коллегами.

С наилучшими пожеланиями Ваш искренне преданный

М. Планк»⁵³.

Содержание письма хорошо укладывается в наши представления об истории событий, приведших к возникновению квантовой физики.

⁵³ Max Planck an Robert Williams Wood. Brief 1931. Sources for History of Quantum Physics, Ml. 66, 7.X 1931. Цит. по: A. Hermann, S. 31—32.

«Акт отчаяния» — это введение связи между энтропией и вероятностью, а «я первоначально не думал много об этом» — относится к введению элемента энергии. Впрочем, как видно из нашего изложения, Планк очень хорошо понимал, что без введения этих элементов энергии вывод закона излучения невозможен.

Исходные предпосылки Планка были классическими, но черпались в данном случае не из электродинамики со столь характерной для нее идеей континуума, а из молекулярно-кинетической теории и статистики Больцмана, атомистической по самому существу.

«Планк, стремившийся расширить область применения методов статистической термодинамики, развил, пользуясь тогда еще классическими непрерывными представлениями, термодинамику электромагнитного излучения и пытался ввести наряду с энергией излучения также и его энтропию. Будучи большим поклонником прославленного Больцмана, Планк сообщил о своей работе основателю статистической механики, представляя последнюю на его суд. Больцман ответил ему, что он никогда не сможет построить вполне правильную теорию статистической термодинамики излучения без введения в процессы излучения ранее неизвестного элемента дискретности. Когда исследуешь, как Планк пришел довольно окольным путем от термодинамики излучения абсолютно черного тела к осознанию необходимости введения совершенно нового понятия кванта действия, становится ясным, что заключение Больцмана помогло ему найти правильный путь к своему великому открытию»⁵⁴.

Вместо феноменологического подхода, который, по словам самого Планка, был характерен для его работ по термодинамике лучистой энергии до 1900 г., Планк стремится теперь объяснить найденный закон при помощи раскрытого в духе Больцмана смысла энтропии.

«Для того чтобы применить соотношение $S = k \ln W$ к рассматриваемому случаю, я построил образ, состоящий из очень большого числа N одинаковых осцилляторов и стремился подсчитать вероятность того, что этот образ обладает заданной энергией U_N . Так как далее величина вероятности может быть найдена только при помощи счета, то необходимо рассматривать энергию U как сумму дискретных равных друг другу элементов ε , число которых может быть обозначено через P (которое, во всяком случае, является очень большим числом).

Тогда

$$U_N = NU = P\varepsilon, \quad (17)$$

где U обозначает среднюю энергию одного осциллятора»⁵⁵.

⁵⁴ Луи де Бройль. Таинственная постоянная h — великое открытие Макса Планка. — В кн.: На тронах науки. М., ИЛ, 1962, стр. 139—140.

⁵⁵ М. Планк. Vorträge und Erinnerungen, S. 25. Строго говоря, Планк впервые обратил внимание на дискретность, которая заключена в классической статистике и которой пренебрегали с полным правом во многих случаях. Планк же рассмотрел те случаи, где ее надо учитывать.

Это представление перенесено из статистики распределения частиц (атомов), что позволяло использовать понятие о термодинамической вероятности и логарифмический характер ее связи с энтропией. Планк произвел подсчет вероятности определенного распределения энергии в системе резонаторов, вычислив для энтропии, а следовательно, и для вероятности некоторое абсолютное значение, которое он получил, выбрав произвольно постоянную, входящую в ее выражение так, чтобы энтропия делалась равной нулю одновременно с температурой (или энергией). Эта абсолютизация величины энтропии (надо заметить, что в опыте измеряются только разности энтропий двух состояний) резко противостояла концепциям энергетиков и махистов. Именно потому в этом вопросе Планка поддерживал Больцман. «...После многих испытанных разочарований мне доставило особенное удовлетворение, — пишет Планк, — что Людвиг Больцман выразил свой интерес и принципиальное согласие с выбранным мной ходом мыслей в письме, которым он ответил на присылку моей работы»⁵⁶.

Как известно, Больцман вывел формулу для связи энтропии S с термодинамической вероятностью W не для индивидуальных молекул, а для грамм-молекулы, и поэтому у него энтропия определялась с точностью до произвольной постоянной, т. е. при W был неопределенный множитель пропорциональности. Планк же нашел выражение $S = k \ln W$, где энтропия имеет некоторое, абсолютное значение; в это выражение входит постоянная Больцмана k .

Только при таком подходе к термодинамической вероятности для U получается значение

$$U = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}, \quad (18)$$

а так как

$$U = \nu \psi(\nu/T),$$

то обязательно

$$\varepsilon = h\nu. \quad (19)$$

Отсюда

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

и

$$E = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi ch\lambda^{-5} d\lambda}{e^{ch/\lambda kT} - 1}, \quad (20)$$

т. е. получаем закон распределения энергии в спектре теплового излучения Планка.

Это выражение совпадает с (16), но при этом неопределенные постоянные заменены через h и k .

⁵⁶ М. Планк. Возникновение и постепенное развитие теории квант, стр. 607.

Пусть в полости с отражающими стенками заключено N резонаторов с частотой ν , N^1 резонаторов с частотой ν^1 и т. д., где все N — большие числа. Пусть энергия системы равна E_i , причем часть этой энергии находится в среде в виде излучения, часть — в резонаторах.

Проблема состоит в нахождении распределения этой энергии в стационарном состоянии по частотам колебаний резонаторов и в определении температуры всей системы.

Планк сначала рассматривает только колебания резонаторов, для которых имеем

$$E + E^1 + \dots = E_0 < E_i.$$

Энергия $E^1 - E_0$ находится в среде в виде излучения.

Остановимся, например, на E . Тогда, «если E рассматривается как неограниченно делимая величина, то распределение E (между N резонаторами. — *Авт.*) возможно бесконечным числом способов. Мы рассмотрим, однако, — и это есть существенный пункт всего расчета — энергию E как составленную из совершенно определенного числа конечных равных частей и введем при этом универсальную постоянную $h = 6,55 \times 10^{27}$ эрг·сек. Эта постоянная, умноженная на частоту резонаторов ν , дает элемент энергии ϵ в эргах, и при делении E на ϵ получим числа элементов энергии P , которые распределены между резонаторами. Если подсчитанное таким образом количество не есть целое число, то возьмем для P ближайшее целое число»⁵⁷.

Воспользовавшись больцмановским понятием комбинаций, получим для P и N число возможных комбинаций

$$\frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)! P!},$$

или, в достаточно хорошем приближении,

$$\frac{(N + P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}.$$

Каждому произвольному распределению энергии $E, E^1, \dots$ соответствует определенное число комбинаций R . Из всех возможных распределений при постоянной энергии E рассмотрим такое, для которого $R = R_0$ имеет наибольшее значение.

Распределение энергии находится при помощи универсальной постоянной h , а температура T — при помощи постоянной Больцмана $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$ эрг/град из формулы

$$\frac{1}{T} = k \frac{d \ln R_0}{dE_0}. \quad (21)$$

⁵⁷ М. Planck. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 239—240.

Величина $k \ln R_0$ есть энтропия системы резонаторов, равная сумме энтропий всех отдельных резонаторов. В результате вычислений получим формулу (20).

Планк подсчитал значения h и k на основе измерений распределения энергии в спектре черного тела. Он получил

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Современные их значения таковы:

$$h = 6,6252 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

$$k = 1,3804 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Входящая в формулы $S = k \ln W$ и (8) константа k , как легко показать, связана с универсальной газовой постоянной R :

$$N = \frac{R}{k}.$$

Отсюда можно найти N — число молекул в грамм-молекуле газа. Планк нашел N равным $6,175 \cdot 10^{23}$, что хорошо согласуется со значением $6,40 \cdot 10^{23}$, принятым в то время. Это было большим успехом, что Планк прекрасно понимал.

Значение N , найденное таким образом, позволяет определить заряд электрона. Дело в том, что заряд грамм-иона, т. е. N ионов в электролизе, в то время считался равным 9,658 CGSM.

Обозначив через e заряд электрона в электростатических единицах, получим

$$Ne = 9,658 \cdot 3 \cdot 10^{10},$$

откуда $e = 4,69 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Двумя годами раньше Дж. Дж. Томсон нашел $e = 6 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Значение, найденное Планком, ближе к последующим, более точным определениям, которые дают $4,802 \cdot 10^{-10}$ CGSE.

Некоторой проницательностью представляется то, что углубляет и развивает атомистику Л. Больцмана именно М. Планк, ассистент которого Э. Цермело всего лишь пять лет тому назад полемизировал по этому вопросу с Л. Больцманом (Ann. Phys., 1896, 57, 485).

Планк рассматривал и вопрос о необходимости вывода найденного им закона. Он указывал, что пропорциональность элемента энергии ϵ частоте ν непосредственно следует из закона смещения Вина. Отношение между E и U есть основное уравнение электромагнитной теории излучения. В остальном вывод основан на пропорциональности энтропии системы резонаторов с данной энергией логарифму полного числа возможных при этой энергии комбинаций, т. е., во-первых, на законе $S = k \ln W$ и, во-вторых, на соотношении $W \sim L$. Последнее соотношение может быть оправдано только опытом.

В заключение Планк вычисляет значение некоторых универсальных констант, выражаемых через k — постоянную Больцмана.

В своей научной автобиографии Планк говорит: «Теперь, когда был окончательно установлен смысл кванта действия для связи между энтропией и вероятностью, оставался еще полностью неясным вопрос о той роли, которую играет эта новая константа в закономерностях физических процессов. Поэтому я тогда же попытался каким-то способом ввести h в рамки классической теории. Однако, вопреки всем таким попыткам, эта величина оказалась весьма строптивой. До тех пор, пока ее можно было рассматривать как бесконечно малую, т. е. при больших энергиях и при более медленных изменениях во времени, все было в полном порядке. В общем случае, однако, в том или ином месте возникала зияющая трещина, которая тем сильнее бросалась в глаза, чем более быстрыми были рассматриваемые колебания. Провал всех попыток перекинуть мост через эту пропасть вскоре не оставил более никаких сомнений в том, что квант действия играет фундаментальную роль в атомной физике, и с его появлением в физической науке наступила новая эпоха, ибо в нем заложено нечто, до того времени неслыханное, что призвано радикально преобразовать наше физическое мышление, построенное на понятии непрерывности всех причинных связей с тех самых пор, когда Ньютоном и Лейбницем было создано исчисление бесконечно малых»⁵⁸.

Сформулируем еще раз основные идеи рассмотренной работы Планка.

Как заметил Планк, установленное еще Больцманом положение, что число микросостояний, отнесенных к одному макросостоянию, является мерой вероятности последнего, применимо не только к системам, описание которых основано на механике. Он и применил это положение к системе из очень большого числа резонаторов с частотой ν .

Макроскопическое состояние определено полной энергией всех резонаторов, микросостояние же — заданием энергии каждого отдельного резонатора. Для того чтобы число микросостояний, соответствующих одному макросостоянию, было конечным, Планк разделил полную энергию на конечное число одинаковых элементов $h\nu$. Тогда логарифм числа способов, которыми можно распределить эти элементы энергии между резонаторами, определяет энтропию, из значения которой термодинамическим путем можно определить температуру. Таким образом, в этом выводе не явно предположено, что отдельные резонаторы могут поглощать и испускать энергию только квантами. Этот вывод противоречит и механике и электродинамике. Первоначально, к счастью для развития физики, это не было замечено Планком.

Отметим, что существенным здесь было противоречие с механикой, в то время как выражение для плотности энергии излучения совместимо с уравнениями Максвелла, хотя и не является необходимым их следстви-

⁵⁸ М. Планк. Научная автобиография, стр. 660—661.

ем. Это обстоятельство сыграло существенную роль в работах Планка 1910—1914 гг.

Необходимо отметить также, что средняя энергия резонатора (например, колеблющегося электрона) U , по классической теории электромагнитного излучения, остается длительно неизменной тогда, когда она связана с плотностью излучения E соотношением (5). Это есть результат применения классической механики для колеблющегося электрона, теории Максвелла — для поля излучения и теории Лоренца — для взаимодействия между ними. Поскольку классическая теория, основанная на законе равномерного распределения энергии по степеням свободы, даст для осцилляторов в термическом равновесии $U = kT$, что приводит к несправедливому в общем случае закону Рэля — Джинса, то от него надо отказаться и принять закон Планка

$$U_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (22)$$

Отсюда Планк сделал вывод о существовании дискретных энергетических уровней в осцилляторах такого рода — вывод, разрушивший самые глубокие основы всех теорий, применявшихся для получения формулы (22), а именно — предположение о непрерывном ходе явлений природы.

При $\nu \rightarrow 0$ получим из закона Планка (20) закон Рэля, а при $\nu \rightarrow \infty$ закон Вина, выраженный через постоянные h и k . Из того же выражения (20) легко получаются также закон смещения Вина и закон Стефана — Больцмана.

Как правильно отметил Лоренц, Планку пришла в голову замечательная мысль — рассматривать величину кванта энергии как конечную не только в процессе вычисления, но и считать ее реально конечной. Ведь Планк легко мог сказать в 1900 г., что действительности соответствует случай непрерывного, как тогда казалось само собой разумеющимся, поглощения и испускания энергии резонаторами и что к этому предельному случаю мы переходим, заставляя энергию уменьшаться. При этом он вернулся бы к равномерному распределению энергии. Но Планк пошел непроторенным путем: «Подобные счастливые догадки есть удел тех, которые заслужили его тяжелой работой и глубокими размышлениями»⁵⁹.

Теория Планка, согласно которой «физические явления перестают повиноваться законам, выражаемым дифференциальными уравнениями, есть, без всякого сомнения, самая большая и самая глубокая революция, которую натуральная философия претерпела со времен Ньютона»⁶⁰. Значение работы Планка выходит далеко за пределы той проблемы,

⁵⁹ Г. Л. Лоренц. Макс Планк и теория квантов. — Усп. физ. наук, 1926, VI, вып. 2, 90.

⁶⁰ Н. Poincaré. Sur la théorie des quanta. — J. phys. théor. et appl., 1912, 2, 5.

которая в ней рассматривается. Она сыграла важную роль и в подготовке основных идей теории относительности Эйнштейна.

В творческой автобиографии, изложив некоторые соображения, развивающие идею Планка, Эйнштейн пишет:

«Благодаря такого рода рассуждениям уже вскоре после 1900 г., т. е. вскоре после основополагающей работы Планка, мне стало ясно, что ни механика, ни термодинамика не могут претендовать на полную точность (за исключением предельных случаев)»⁶¹.

Вполне естественно, что вначале смысл и значение гипотезы Планка не нашли достаточно правильной оценки⁶².

Вот что вспоминает Макс Борн:

«Как же были приняты эти идеи? Я позволю себе говорить о моем собственном опыте. В Геттингене, насколько я припоминаю, я ничего не слышал о квантах; также и в Кембридже, где я весной и летом 1906 г. несколько месяцев слушал лекции Дж. Дж. Томсона и Лармора и прошел экспериментальный круг в Кавендишской лаборатории. Только тогда, когда я осенью 1906 г. приехал в Бреслау к Луммеру и Прингсхейму, я попал в настоящую квантовую атмосферу. Ибо оба они сделали существенный вклад в экспериментальное изучение черного излучения. Но хотя в центре дискуссии стояла формула Планка, обсуждающие склонны были гипотезу Планка о квантовании энергии осциллятора рассматривать как предварительную рабочую гипотезу, а световые кванты Эйнштейна всерьез не принимали. Ведь, в самом деле, Луммер был большой специалист в области волновой оптики — вспомните пластинку Луммера — и было бы слишком много требовать от того, кто каждый день наблюдал интерференцию, чтобы он поверил в возрождение корпускулярной теории. Делались попытки понять закон $\varepsilon = h\nu$ классически. Также и я повинен в этом прегрешении; приведу Вам, шутки ради, мои рассуждения. Вообразите яблоню, у которой длина l черенков яблок убывает пропорционально квадрату высоты H над землей, тогда $\nu \approx \approx 1/\sqrt{l} \sim H$. Если потрясти яблоню с определенной частотой, то яблоки, висющие на определенной высоте, будут раскачиваться в резонанс, упадут вниз и долетят до земли с кинетической энергией, пропорциональной высоте, с которой они упали, а потому и пропорциональной частоте ν : voilà! Теперь нам это рассуждение кажется наивным, чтобы не сказать — детским. Но в извинение мое могу сообщить, что сам Макс Планк привел эту модель в какой-то своей лекции. Откуда! он ее взял — не знаю»⁶³.

⁶¹ А. Эйнштейн. Творческая автобиография. — Усп. физ. наук, 1956, IX, вып. 1, 89.

⁶² Покойный профессор В. К. Фредерикс, который в конце первого десятилетия XX в. учился в Женевском университете, рассказывал мне, что ни в одном из читавшихся курсов не излагалось обоснование формулы Планка, а тем более квантовая гипотеза.

⁶³ М. Борн. Альберт Эйнштейн и световые кванты. — Усп. физ. наук, 1956, IX, вып. 1, 126—127.

В автобиографии М. Лауэ пишет: «Сразу же (в 1902 г. — *Авт.*) я пошел на лекцию Планка по теоретической оптике. Я знал его как автора учебника по термодинамике, и мне было известно, что он много занимался оптикой. Но о его главном великом деянии — открытии в 1900 г. закона излучения и квантотеоретическом обосновании его — я ничего не знал; это были тогда еще непризнанные и потому малоизвестные исследования» ⁶⁴.

Книга Лоренца «Теория электронов», написанная в 1907 г., вышла в свет в 1909 г., т. е. уже после работ по квантовой физике 1900—1906 гг. Тем не менее великий автор электронной теории явно не смог оценить ее действительного и революционного значения. Он пишет: «В этой теории, несомненно, заключается значительная доля истины. Конечно, она ни в какой мере не послужила для того, чтобы раскрыть механизм явлений; следует также признать, что весьма трудно найти оправдание для такого представления о распределении энергии порциями конечной величины, которые даже не равны друг другу...» ⁶⁵.

Многие ученые считали, что вывод закона излучения Планка возможен не только при помощи квантовой гипотезы, а каким-либо иным путем при помощи чисто классических представлений ⁶⁶. Все попытки, сделанные в этом направлении, оказались неудачными. Дело, однако, не только в этом, так как всегда можно было бы сказать, что еще будет найден правильный, пока не открытый классический метод вывода закона Планка. В 1912 г. проблему исчерпал А. Пуанкаре, строго доказавший, что классическая механика, которой пользуются в статистической теории вещества и излучения, и закон Планка антиномичны.

Попытка объяснить закон Планка на основе классической статистики с привлечением квантовой гипотезы формально приводит к формуле этого закона. Однако при этом возникает фундаментальная трудность, состоящая в том, что оказывается необходимым ввести фотоны с энергией $n h \nu$, где n — целое число.

М. Лауэ. Мой творческий путь в физике. — В кн.: М. Лауэ. История физики. М., Гостехиздат, 1956, стр. 177.

⁶⁴⁵ Г. А. Лоренц. Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового облучения. Гостехиздат. М., 1953, стр. 127.

⁶⁶⁶ В качестве примера можно привести работу профессора Казанского университета Д. А. Гольдгаммера «О гипотезе световых количеств» (Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1912, физ. отд., XI, вып. 7, 2—6). Опубликована также в «Comptes rendus» Международного конгресса по радиологии и электричеству в Брюсселе в 1910 г., где эта работа была доложена (она была доложена также на 2-м Менделеевском съезде в Петербурге в 1911 г.). Д. А. Гольдгаммер ставит перед собой вопрос: «... действительно ли столь уже странны... свойства резонаторов Планка? Нет ли в природе явлений, которые были бы аналогичны процессам, совершающимся в этих резонаторах» (стр. 3). Он находит такую аналогию в теории электричества и приходит к выводу, что «гипотеза световых количеств главным образом является следствием «атомного» строения электричества (из электронов) и стоит в самой тесной связи с тем «отпну-ровыванием» силовых линий при лучеиспускании, которое было обнаружено еще Герцем» (стр. 6). Это довольно типичный пример такого рода работ.

Неудача этой попытки, по существу говоря, определяется невозможностью перевести волновой вывод формулы излучения на язык корпускулярной теории.

Проведенная классическими методами статистика корпускулярных световых квантов приводит к закону Вина, а не к закону Планка. При этом выводе поступают так: фазовое пространство квантов делят на небольшие ячейки и считают, что фотоны совершенно случайно распределены по этим ячейкам. Такие распределения будут при их многократном и независимом осуществлении отличаться индивидуальностями (например, номерами) частиц (фотонов), которые попадут в ту или иную ячейку, хотя все такие распределения и будут равновероятны. Нормальным, т. е. наиболее вероятным при заданной общей энергии, будет распределение, которое соответствует закону Вина. Впервые Бозе⁶⁷ заметил, что вместо этого можно получить закон Планка, если, во-первых, принять объем ячейки равным h^3 (что уже делали до него другие авторы) и, во-вторых, при описании равновероятных случаев указывать, не какие фотоны попадут в данную ячейку, а лишь сколько их там находится.

Только в принципиальной новой статистике, квантовой статистике Бозе — Эйнштейна, закон Планка нашел свое полное обоснование.

На этом первый цикл исследований Планка о законе черного излучения закончился⁶⁸.

Лишь после почти 10-летнего (1900—1910) перерыва, в течение которого появились работы Эйнштейна о квантовой структуре излучения и в течение которого квантовые представления нашли широкое применение в самых различных областях физики, Планк вновь вернулся к анализу проблемы о роли постоянной h в физике и о смысле квантования процессов. Он стремился тем или иным способом как бы вставить квант действия в стройную схему представлений классической физики. Что же дали эти попытки?

Вот ответ Планка:

«Мои тщетные попытки как-то ввести квант действия в классическую теорию продолжались в течение ряда лет и стоили мне немалых трудов. Некоторые из моих коллег усматривали в этом своего рода трагедию. Но я был другого мнения об этом, потому что польза, которую я извле-

⁶⁷ Bose. Z. Phys., 1924, 26, N 3, 178.

⁶⁸ Интересный обзор ранней истории возникновения квантовой теории содержится в книге: A. Hermann. Frühgeschichte der Quantentheorie (1899—1913). Mösbach in Baden 1969, а предыстория закона излучения Планка подробно рассмотрена в книге: Hans Kangro. Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes, 1970. См. также: Л. С. Полак. Первые шаги квантовой физики. — Вопр. истории естествозн. и техн., вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 56—71; интересные замечания в: С. Толдускини. Революция в оптике. М., 1971; Б. Клайн. В поисках. М., Атомиздат, 1971; Л. С. Полак. Квантовая физика от М. Планка до Н. Бора (1900—1913 гг.). — В сб.: Макс Планк. 1858—1958. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 143—220; О. А. Старосельская-Никитина, Л. С. Полак. Макс Планк и Первый Сольвеевский конгресс. — Там же, стр. 221—244. См. также литературу о М. Планке: наст. изд., стр. 772—778.

кал из этого углубленного анализа, была весьма значительной. Ведь теперь я точно знал, что квант действия играет в физике гораздо большую роль, чем я вначале был склонен считать...» ⁶⁹.

Как же развивалась теория распределения энергии в спектре излучения черного тела после исходных работ Планка 1900 г.?

Это развитие, естественно, должно было идти:

1) в направлении уточнения экспериментальной проверки закона Планка;

2) в направлении теоретического выяснения действительной связи этого закона с классической физикой и того, насколько квантовая гипотеза противоречит всему кругу ее идей.

В январе 1901 г. появилась статья Янке, Луммера и Прингсхейма «Kritisches zur Herleitung der Wien'schen Spectralgesetz» ⁷⁰ (Критические замечания к выводу закона Вина), в которой дана критика рассуждения Вина.

В августе 1901 г. появилась статья Луммера и Прингсхейма ⁷¹, в которой они критиковали экспериментальные результаты Пашена, считая их недостаточным обоснованием правильности закона Планка. Они отмечают тем не менее, что закон Планка ближе всех других предложенных ранее формул к действительности, хотя и имеются небольшие систематические расхождения с экспериментом в длинноволновой области.

В ноябре 1901 г. в том же журнале был напечатан ответ Пашена ⁷², который доказывал, что его экспериментальные результаты не могут быть оспариваемы.

В том же году Рубенс и Курльбаум ⁷³ опубликовали статью с подробным изложением своих экспериментальных результатов и пришли к выводу, что формула Планка удовлетворяет их наблюдениям в длинноволновой области, а так как она охватывает и область малых длин волн, т. е. область действия закона Вина, то имеет еще и преимущество простоты перед всеми ранее предложенными формулами.

В 1901 г. была опубликована работа Пашена ⁷⁴, который в результате подробного анализа полученных им и другими авторами экспериментальных данных пришел к выводу, что закон Планка действителен в широкой области — от $1/\lambda T = 0,002$ до $0,00001$; это безусловно не может быть случайным совпадением.

В 1911 г. Э. Байш ⁷⁵ опубликовал работу, посвященную экспериментальному подтверждению закона Вина и закона Планка в области коротких длин волн. Его результаты хорошо согласовывались с законом Планка.

⁶⁹ М. Планк. Научная автобиография, стр. 661.

⁷⁰ E. Jahnke, O. Lummer, E. Pringsheim. Ann. Phys., 1901, 4, 225—230.

⁷¹ O. Lummer, E. Pringsheim. Ann. Phys., 1901, 6, 192—210.

⁷² F. Paschen. Ann. Phys., 1901, 6, 646—658.

⁷³ H. Rubens, F. Kurlbaum. Ann. Phys., 1901, 4, 649—666.

⁷⁴ F. Paschen. Ann. Phys., 1901, 4, 277—298.

⁷⁵ E. Baisch. Ann. Phys., 1911, 4, 543—590.

В 1901 г. Планк напечатал в «Annalen der Physik» статью ⁷⁶, представляющую в несколько переработанном виде его доклады в Немецком физическом обществе, рассмотренные нами выше. В этой статье Планк еще более отчетливо формулирует необходимость подсчета энергии осциллятора, исходя из статистической трактовки энтропии. Он говорит: «Найдем теперь вероятность того, что N резонаторов обладают общей колебательной энергией U_N . Для этого необходимо рассматривать энергию U_N не как непрерывную, неограниченно делимую, но как дискретную, состоящую из целого числа конечных равных частей. Назовем такую часть элементом энергии ε , полагая вместе с тем $U_N = P\varepsilon$, где P — целое, в общем случае большое число, в то время как величину ε еще надо установить».

В 1900 г. была напечатана законченная Планком еще в 1899 г. работа «Über irreversible Strahlungsvorgänge» (О необратимых явлениях излучения), в которой он ставит своей задачей строго обосновать закон Вина, исходя из классической термодинамики и электродинамики.

В ней он ввел понятие «нормального» излучения, т. е. излучения, энергия которого распределена по отдельным колебаниям совершенно неупорядоченно.

В том же 1900 г. была напечатана (законченная в марте 1900 г.) работа Планка «Entropie und Temperatur strahlender Wärme» ⁷⁷, в которой он еще пытается решить проблему черного излучения с классических позиций.

Продолжая исследование законов распределения энергии в излучении черного тела, Планк в 1901 г. печатает дополнение к своей работе «Über irreversible Strahlungsvorgänge» ⁷⁸.

На этом первый цикл исследований Планка о законе черного излучения закончился.

Снова к этой проблеме он вернулся, по существу говоря, лишь в 1911 г. ⁷⁹

Что касается лет, непосредственно следующих за 1901 г., то теория Планка в это время не получила дальнейшего развития. Ее соответствие экспериментальным данным никем не оспаривалось, но ее фундаментальная и революционная идея — идея прерывности возможных энергетических состояний — до 1905 г. ничем не обогатилась.

Однако в России работы Планка очень рано привлекли внимание ⁸⁰. Уже в 1901 г. на заседании XI Съезда русских естествоиспытателей и вра-

⁷⁶ М. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 553—563. Статья поступила в журнал 9.I 1901 г., т. е. через три недели после доклада в Немецком физическом обществе. Цитируемое ниже место находится на стр. 556; см. наст. изд., стр. 261.

⁷⁷ М. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 69—122; наст. изд., стр. 234.

⁷⁸ М. Planck. Ann. Phys., 1901, 6, 818—831; наст. изд., стр. 271.

⁷⁹ В 1906 г. вышло в свет первое издание книги Планка «Theorie der Wärmestrahlung», специально посвященной проблемам излучения и поглощения света. В ней не добавлено ничего нового к тому, что было им сделано в 1900 г.

⁸⁰ Стр. 710—717 настоящей статьи написаны совместно с Л. А. Глебовым.

чей проф. В. А. Михельсон доложил о работах Планка ⁸¹. Правда, он не видел в них пока почти ничего существенного, кроме присоединения к формуле излучения множителя $\frac{1}{e^{c_2/kT} - 1}$. Михельсон даже не указывает, что вывод Планка вносит в физику дискретность.

До появления теории Бора наиболее крупными работами по теории квант в России были работы П. Эренфеста (жившего и работавшего до 1911 г. в России), А. Ф. Иоффе и Ю. А. Круктова (см. ниже).

Насколько различно было отношение к теории квант со стороны русских ученых (впрочем, не только со стороны русских), хорошо показывают два обзора этой проблемы, помещенных в русских научных журналах в 1912—1914 гг.

В 1912 г. в 3-м выпуске журнала «Вопросы физики» появилась статья Ф. Василевского «Гипотеза об элементарном количестве действия по работам Планка» ⁸². Он дает подробный исторический обзор работ Планка с 1900 по 1912 г. и отношение Планка к гипотезе световых квантов Эйнштейна. Василевский высоко оценивает теорию квант, считая бессмертной заслугу Планка, который, «введя новую гипотезу», вывел формулу излучения, согласную с опытом, и положил вместе с тем основание новой статистике, где закон равномерного распределения теряет уже свое значение» ⁸³. Автор рассматривает вкратце теорию световых квантов Эйнштейна и отношение гипотезы квант к теореме Нернста. Ф. Василевский, следуя Планку, считает, что кванты есть мощное орудие для объяснения большого круга явлений, иначе не объяснимых. Впрочем в 1912 г. в такой точке зрения не было уже ничего особенно оригинального.

Совсем другую позицию занял В. К. Лебединский, который в 1914 г. опубликовал в «Журнале Русского физико-химического общества» статью, где сравниваются 1-е и 2-е издания лекций по теории излучения Планка (1906 и 1913 гг.) ⁸⁴. В этой статье отмечаются изменения, сделанные в новом издании, и дается их подробный анализ. Лебединский не понимал, что введение Планком квантовых представлений вызвано результатами экспериментов. Для него кванты только логическое и, может быть, лишь формальное звено в теоретическом рассуждении. Поэтому Лебединский усиленно возражает против распространения квантовой гипотезы на другие области физики. Для него это просто «дух времени». Автор не видит и не хочет видеть экспериментальных подтверждений существования квант, хотя и упоминает о работах Эйнштейна.

⁸¹ В. А. Михельсон. Очерки по спектральному анализу. Варшава, 1901, стр. 1—44. О работе Планка говорится в разделе II «Окончательное определение вида функции Кирхгофа».

⁸² Ф. Василевский. Вопросы физики, 1912, вып. 3, 97—105.

⁸³ Там же, стр. 98.

⁸⁴ В. К. Лебединский. Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1914, физ. отд., вып. 4, 105—117. Проф. Лебединский (1868—1937), редактор ЖРФХО, ученый, работавший в различных областях учения об электричестве и магнетизме; крупный организатор науки в СССР, популяризатор физики.

После первых работ Планка 1900 г. изредка появляются исследования, в которых физики пытаются осмыслить квантовую гипотезу.

К таким работам, в первую очередь, относятся исследования Эйнштейна и Эренфеста. Эти ученые понимали, что кванты являются принципиально новым элементом физической картины мира, не укладывающимся в рамки классической физики (надо сказать, что даже сам Планк в то время не до конца понимал это⁸⁵).

Уже в работе 1905 г., где было введено представление о квантах света (см. ниже, стр. 717), Эйнштейн показал, что из классической электродинамики вытекает только закон Рэлея — Джинса. На этом основании он делает вывод, что электродинамика находится в противоречии с экспериментальными данными по излучению черных тел. Поэтому он сначала считал, что гипотеза квант света противоречит гипотезе квант энергии. Такая позиция вытекала, по-видимому, из того, что гипотеза квант света была связана у него не с формулой Планка, а с законом Вина. В первоначальной форме теории Планка гипотеза квант энергии состояла только в разделении энергии на равные конечные порции. Представление же о поглощении резонаторами энергии лишь в виде отдельных квант возникло первоначально только как следствие гипотезы квант света Эйнштейна. Однако уже в 1906 г. появляется статья Эйнштейна, в которой он показал, что гипотеза квант света вытекает из гипотезы квант энергии⁸⁶. Более того, Эйнштейн даже считает, «...что Планк в своей теории излучения ввел в физику новый гипотетический элемент — гипотезу квант света» (стр. 203).

Этот вывод Эйнштейн делает на основе рассмотрения формулы энтропии

$$S = \frac{\bar{H}}{T} + \frac{R}{N} \ln \int e^{-\frac{N}{RT} H} dp_1 dp_2 \dots dp_n, \quad (23)$$

где $\bar{H}$ — энергия системы при температуре T ; H — энергия как функция $p_1, p_2, \dots, p_n$, и интеграл распространяется на все возможные значения произвольно выбранных переменных $p_1, p_2, \dots, p_n$; эта формула получена им в его работе по анализу оснований термодинамики 1903 г.⁸⁷ Прежде всего Эйнштейн показал, что для большого количества частиц эта формула переходит в формулу

$$S = \frac{R}{N} \ln \int_H^{H+\Delta H} dp_1 dp_2 \dots dp_n, \quad (24)$$

которая совпадает с формулой Больцмана — Планка

$$S = \frac{R}{N} \ln W, \quad (25)$$

⁸⁵ Это видно хотя бы из «Лекций по теории излучения» Планка (1906 г., изд. 1-е).

⁸⁶ А. Einstein. Ann. Phys., 1906, 20, 197—203. См.: А. Эйнштейн. Собр. научн. трудов, т. 3. М., «Наука», 1966, стр. 131.

⁸⁷ Подробный вывод см. в работе Эйнштейна: Ann. Phys., 1903, 11, 170; Собр. научн. трудов, т. 3, стр. 50.

если положить

$$W = \int_H^{H+\Delta H} dp_1 dp_2 \dots dp_n, \quad (26)$$

где $p_1, \dots, p_n$ — координаты и импульсы всех резонаторов.

Далее Эйнштейн показал, что выражение для термодинамической вероятности совпадает с тем, при помощи которого Планк нашел свою формулу излучения, лишь при условии, что энергия H может изменяться только на конечные величины $\varepsilon = \frac{R}{N} \beta \nu$, т. е. $\Delta H = \varepsilon$. Таким образом, изменение энергии осциллятора целыми квантами получается при выводе формулы излучения Планка, в чем Эйнштейн и видит связь обеих теорий.

В этой работе Эйнштейн снова подчеркивает, что теория квант несовместима с классической механикой и электродинамикой. Он отмечает противоречие, которое создается введением в теорию осциллятора дискретности, свойственной теории квант. Он указывает, что благодаря этому рушится доказательство формулы Планка, связывающей плотность энергии со средней энергией резонатора, — формулы, с которой связаны все дальнейшие рассуждения Планка.

Наиболее вероятное объяснение того, почему выведенный при помощи этой формулы закон излучения все-таки правилен, по Эйнштейну, состоит в том, что классическая теория и неизвестная еще квантовая теория дают для средней энергии резонатора одинаковый результат. Однако все эти трудности теории квант Эйнштейн рассматривает не как свидетельство ее неправильности, а как указание на необходимость ее дальнейшей разработки.

К работам Эйнштейна по анализу закономерностей черного излучения примыкают по своему характеру работы Эренфеста, напечатанные в те же годы.

В 1905 г. появилась статья Эренфеста «Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge»⁸⁸, посвященная в основном доквантовым работам Планка по термодинамике черного излучения, но затрагивающая также и вопрос о квантах. Эренфест пишет, что работа Планка «Über das Gesetz der Energieverteilung in Normalspectrum» посвящена комбинаторному способу введения энтропии в термодинамику излучения. Эренфест говорит, что он ограничивается только констатацией того, что эта статья Планка основана, и притом существенно, на двух гипотезах:

- 1) на гипотезе о равновероятном распределении энергии по резонаторам;
- 2) на гипотезе о том, что энергия излучения различных частот состоит

⁸⁸ P. Ehrenfest. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa, 1905, LXIV, 1301—1314.

из мельчайших частиц энергии (kleinsten Energieteilchen), которые имеют величину:

$$\varepsilon_\nu = \nu \cdot 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг.}$$

Первая гипотеза, как отмечает Эренфест, имеет аналог в теории Больцмана; что же касается второй гипотезы, то Эренфест пишет: «Гипотеза 2), которая в ее современной форме очевидно имеет только формальный характер, нуждается еще в дальнейшем исследовании. Насколько я могу судить, в больцмановой теории аналог ее не существует»⁸⁹.

Это первое ясное указание на то, что гипотеза квант энергии чужда классической физике.

В 1906 г. была напечатана новая статья Эренфеста о квантовой теории излучения⁹⁰. Поводом для ее появления явилось издание Планком книги «Лекции по теории излучения». Эренфест, прочитавший эту работу еще до ее выхода в свет, проанализировал вопросы квантовой теории черного излучения, рассмотренные в этой книге.

В статье высказаны некоторые идеи, предвосхитившие дальнейшее развитие квантовой теории.

Планк в первом издании своих «Лекций по теории излучения»⁹¹ рассматривал полость с диффузноотражающими стенками. Замкнутое в такой полости излучение с течением времени станет неупорядоченным, но распределение энергии измениться не может, поэтому «печерное» излучение так и останется «нечерным». Для того чтобы излучение превратилось в «черное», необходимо присутствие внутри полости резонаторов, обладающих затуханием. Взаимодействуя с излучением, они осуществляют перераспределение энергии между частотами до тех пор, пока не установится динамическое равновесие, т. е. пока излучение не станет «черным»⁹². Эренфест указывает, что если уже излучение достигло «черного состояния», перераспределение энергии прекращается, и наличие или отсутствие резонаторов ничего не может изменить в состоянии излучения. Далее Эренфест рассматривает «черное» излучение, заключенное в идеально отражающей полости при отсутствии в ней каких бы то ни было резонаторов. Такая система полностью эквивалентна газокинетической системе, состоящей из некоторого идеального газа, молекулы которого не испытывают соударений между собой.

Ударяясь о стенки, которые без ограничения общности можно представлять состоящими из неподвижно закрепленных упругих шаров, молекулы беспорядочно рассеиваются, не меняя, однако, при этом своей первоначальной энергии. Планк также указал на аналогию между газовой

⁸⁹ Там же, стр. 1313.

⁹⁰ P. Ehrenfest. Phys. Z., 1906, 7, 528—532. См. также: H. Ehrenfest. Относительность, кванты, статистика. М., «Наука», 1972.

⁹¹ M. Planck. Vorlesungen über Wärmestrahlung, 1906; русский перевод (Лекции по теории излучения, 1935 г.) сделан с пятого немецкого издания книги Планка.

⁹² Эренфест замечает, что резонаторы выполняют и рассеивающую функцию шероховатых стенок, так что в этом случае можно брать зеркальные стенки.

системой и излучением в полости, но считал, что эта аналогия не является полной, так как между молекулами газа может происходить обмен энергией, приводящий к некоторому стационарному состоянию, соответствующему максимуму энтропии, а для излучения в полости такой обмен происходить не может. Это замечание Планка, как отметил Эренфест, отпадает, если излучение уже «черное». Эквивалентность газокинетической системы в полости с «черным» излучением позволила Эренфесту полностью использовать весь математический аппарат кинетической теории газов при рассмотрении «черного» излучения. Эренфест, воспользовавшись этой аналогией, определяет максимум энтропии

$$S = \text{const} - k \int_0^{\infty} d\nu N(\nu) \iint_{-\infty}^{+\infty} F(\nu, f, g) \ln F(\nu, f, g) df dg, \quad (27)$$

где $F(\nu, f, g)$ — функция распределения (или плотность вероятности относительно переменных фазового пространства f и g); f — координаты g — импульс; $N(\nu)$ — число собственных колебаний с данной частотой ν .

Максимум этот разыскивается при двух условиях:

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} F(\nu, f, g) df dg = 1 \quad (28)$$

и

$$\int_0^{\infty} d\nu N(\nu) \iint_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_{\nu} F(\nu, f, g) df dg = E, \quad (29)$$

где ϵ_{ν} — полная энергия одного собственного колебания, а E — полная энергия излучения, заключенного в полости.

Эти условия выражают соответственно равенство единице вероятности для излучения данной частоты иметь любую энергию и равенство полной энергии системы интегралу от энергии, приходящейся на каждую частицу, умноженной на вероятность иметь данную энергию для системы эфир — молекулы. Очевидно, что в таком случае получится распределение, соответствующее закону Рэлея — Джинса, ведущему к «ультрафиолетовой катастрофе».

Основная идея анализа Эренфеста (рассмотрение идеального газа, заключенного в полости) является предвосхищением метода статистики световых квант. Дальнейшим развитием этого метода явилась работа Круткова⁹³, опубликованная в 1914 г., в которой автор отчетливо показал, что из классической статистики световых квант получается формула излучения Вина.

Рассуждение Эренфеста, исходящее из самых общих соображений, доказывает, что из классической статистики газокинетического ансамбля

⁹³ Ю. А. Крутков. Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1914, 11, вып. 1, 1—21.

Максвелла — Больцмана вытекает лишь закон Рэля — Джинса, а не закон Планка, который, следовательно, не совместим с этой статистикой. «Напрашивается вопрос, — говорит Эренфест, — с помощью каких средств теория комбинаций Планка устраняет эти трудности?»⁹⁴ Естественно, что надо на выражение максимума энтропии наложить еще какие-то дополнительные условия, кроме приведенных выше двух условий. Однако из классической статистики такие условия получить нельзя. Единственное, что можно сделать, исходя из принципов классической статистики, это написать, какой вид в общем случае должно иметь это новое, еще неизвестное условие, чтобы аналогия с газовым ансамблем Максвелла — Больцмана была, насколько возможно, сохранена.

Очевидно⁹⁵, что это условие, каково бы оно ни было, должно позволить приведение к виду:

$$\int_0^{\infty} d\nu N(\nu) \iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\nu, f, g) F(\nu, f, g) df dg = A. \quad (30)$$

где Φ — некоторая произвольная функция, а A — постоянная. Тогда наиболее вероятное распределение найдется методом неопределенных множителей Лагранжа. Расчет дает:

$$F(\nu, f, g) = e^{-[1+\rho+\sigma\varepsilon_{\nu}(f, g)+\tau\Phi(\nu, f, g)]}, \quad (31)$$

где ρ, σ, τ — постоянные.

Конкретный вид этой формулы зависит от совершенно произвольного выбора функции $\Phi(\nu, f, g)$. Эренфест поэтому считал, что нахождение функции $\Phi(\nu, f, g)$ и физическое ее истолкование есть путь для дальнейшего развития квантовой гипотезы.

Так как Эренфест рассматривает «черное» электромагнитное излучение в замкнутой зеркальной полости при отсутствии резонаторов и показывает применимость к нему статистических методов, то можно полагать, что именно в его постановке задачи и применяемых методах лежат истоки теории Дебая, развитой последним в 1910 г.

В заключение статьи Эренфест делает два важных замечания относительно гипотезы квант энергии. Во-первых, он указывает, что разделение энергии на разные порции равносильно гипотезе о том, что резонаторы могут иметь энергии, только кратные некоторому определенному кванту энергии. Во-вторых, Эренфест подчеркивает, что такое разделение на кванты справедливо только для некоторой фиксированной частоты.

В 1910 г. была опубликована работа Дебая «Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung»⁹⁶. В ней автор впервые попытался применить к полю электромагнитного излучения квантовые представления.

⁹⁴ P. Ehrenfest. Phys. Z., 1906, 7, 531.

⁹⁵ См., например: Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, ч. 1. М., «Наука», 1972.

⁹⁶ P. Debye. Ann. Phys., 1910, 33, 1427.

Теория Планка сочетала формулы для резонаторов, даваемые классической электродинамикой, с понятиями теории вероятностей, основываясь на допущении, что резонаторы воспринимают лучистую энергию только в виде определенных элементарных количеств (атомов энергии). Дебаю было ясно, что это несовместимые положения. Поэтому он устраняет теорию резонаторов, перенося идею комбинаторики атомов энергии с резонаторов на собственные колебания пространства, заключенного в отражающие стенки и наполненного черным излучением.

Дебай сделал смелое предположение, что каждый из гармонических осцилляторов, которые могут как бы представлять те гармонические собственные колебания, наложение которых дает колеблющееся электромагнитное поле в полном пространстве, также квантован и обладает дискретными энергетическими уровнями.

Отсюда сразу получается закон излучения Планка, так как энергия квантового осциллятора равна $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$, а число собственных колебаний с частотой, лежащей в интервале от ν до $\nu + \Delta\nu$, в объеме V будет

$$V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \Delta\nu.$$

Но Дебаю, таким образом, полная энергия электромагнитного излучения в замкнутой полости является суммой квантов энергии. Однако точка зрения Дебая существенно отлична от концепции Эйнштейна. Эйнштейн предполагает пространственную локализацию квантов энергии, в то время как Дебай считает, что каждое из собственных колебаний, распространяющихся по всему полному пространству, заключает в себе некоторое число квантов энергии $h\nu$. Слияние представлений Эйнштейна и Дебая осуществилось значительно позже, когда в 1925 г. квантовая механика решительно пошла по пути, намеченному Дебаем.

Какие-либо новые опытные факты относительно черного излучения в течение первых пяти лет XX в. не были открыты. Обреченность же попыток вывести закон Планка из чисто классических представлений о непрерывности процессов еще отнюдь не была доказана. Поэтому в этих условиях идея квант энергии могла развиваться только при успешном применении ее к другим физическим явлениям⁹⁷.

⁹⁷ Очень нечетливо представление о локализованной лучистой энергии еще в 1903 г. было использовано Дж. Дж. Томсоном (*J. J. Thomson. Sullimans lectures of Yale University, 1903*) для качественного объяснения вновь открытых экспериментальных фактов: малого поглощения рентгеновых лучей в веществе, наличия редких случаев выброса электронов с большой скоростью, вырывания из поверхности металлов электронов с энергией, постоянной и независимой от интенсивности падающего света. Но Дж. Дж. Томсон не пошел дальше общих, по существу говоря, полукорпускулярных представлений, не развив их в сколько-нибудь законченной и отчетливой форме.

Квантовая гипотеза Планка оказала влияние на развитие основополагающих исследований Эйнштейна по теории относительности⁹⁸. С другой стороны, появление в 1905 г. первой и основной работы А. Эйнштейна по специальной теории относительности, в которой переоценивались и обобщались принципы классической физики и выяснялась принципиальная ограниченность классической механики, не могло не отразиться на психологической подготовленности ученых к ломке основных понятий физики XIX в. Специальная теория относительности утверждала неправомерность универсализации понятий и законов классической физики. Поэтому она после своего появления стала одним из факторов, благоприятствующих выдвижению и принятию гипотез, в основе которых лежат предпосылки, чуждые классической физике.

Так как кванты энергии появились в физике при рассмотрении равновесного излучения в полости из веществ, т. е. при исследовании одного из явлений взаимодействия излучения и вещества, то естественно было применить эту идею к изучению других случаев такого взаимодействия. Физические процессы, связанные с распространением света, континуальная (волновая) теория объясняла с исключительной убедительностью и законченностью. Необъясненным классической физикой, хотя и хорошо изученным случаем взаимодействия света и вещества, оставался фотоэлектрический эффект. Это явление превращения энергии света в кинетическую энергию вырванных из вещества электронов и оказалось следующим объектом применения и развития квантовой гипотезы.

Планк рассматривал квантовые свойства как относящиеся к самому процессу взаимодействия веществ и излучения. Что же касается свободной радиации, то он представлял ее в виде электромагнитных волн, согласно классической теории Максвелла.

С позиций этой гипотезы, причем уже не только с позиций прерывности одних только процессов, но и допустив дискретную структуру света, фотоэлектрический эффект объяснил в 1905 г. А. Эйнштейн. Как правильно заметил В. Гейзенберг, «в 1905 г. появился другой великий исследователь этой проблемы, юный и революционный дух которого готов был принести в жертву многое из давно испытанного, если бы только удалось продолжить тем самым путь к достижению новых основополагающих знаний. Этим юным исследователем был Альберт Эйнштейн»⁹⁹. Именно здесь кванты света (фотоны) стали впервые научным понятием, глубоко изменившим одну из сторон физической картины мира и оказавшимся столь плодотворным в развитии современной физики и новых областей техники.

В работе «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt» (Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света)¹⁰⁰ Эйнштейн вы-

⁹⁸ А. Эйнштейн. Творческая автобиография. — Усп. физ. наук, 1956, вып. 1, 89.

⁹⁹ В. Гейзенберг. Философские проблемы атомной физики. М., ИЛ, 1953, стр. 107.

¹⁰⁰ А. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132—148; Собр. научн. трудов, т. 3, стр. 92.

сказал гипотезу о том, что световой поток, по крайней мере в случае небольших плотностей излучения, состоит из дискретных корпускулярных квантов энергии $h\nu$. (Сам Эйнштейн еще не употреблял обозначения h .)

Для обоснования этой гипотезы он рассмотрел правило Стокса в явлениях люминесценции, фотоэффект и некоторые другие явления.

Таким образом, в отличие от Планка, Эйнштейн выдвинул гипотезу о том, что кванты величины $h\nu$ существуют не только в процессе поглощения или испускания, но имеют и самостоятельное существование¹⁰¹, и приложил эту гипотезу к фотоэффекту. Он объяснил хорошо известные и необъяснимые с точки зрения волновой теории света особенности фотоэлектрического эффекта и сформулировал основной закон фотоэлектричества эффекта:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - P, \quad (32)$$

где $\frac{mv^2}{2}$ — максимальная кинетическая энергия фотоэлектрона, P — работа выхода электрона.

Отсюда, естественно, вытекает существование порогового значения ν для осуществления фотоэлектрического эффекта.

Уравнение Эйнштейна было проверено экспериментально в 1912 г. Комптоном и Ричардсоном, а в 1916 г. — Милликеном. Оно полностью объясняет фотоэлектрический эффект, что невозможно для классической физики, потому что она требует запаздывания во времени, связанного с необходимостью накопления в облучаемом веществе достаточной энергии.

В 1908 г. Штарк¹⁰², исходя из изложенной гипотезы Эйнштейна, нашел соотношение между частотой фиолетового конца полосатого спектра газов и их ионизационным потенциалом:

$$I = h\nu. \quad (33)$$

В 1909 г. Штейбинг¹⁰³ экспериментально подтвердил теорию Штарка.

В 1908 г. Штарк¹⁰⁴ предложил, а в 1912 г. Эйнштейн¹⁰⁵ разработал аналогичную концепцию фотохимического разложения, согласно которой при диссоциации молекулы в результате поглощения излучения частоты ν количество энергии, поглощенной молекулой, будет $h\nu$. Варбург выполнил эксперименты, в целом подтвердившие изложенную теорию.

Ряд авторов показал, что импульс фотона равен $h\nu/c$, так как масса его $h\nu/c^2$, а скорость — c . Сформулированная Эйнштейном корпускулярная теория света непосредственно приводит к релятивистскому выражению

¹⁰¹ Формальный характер утверждения Эйнштейна о существовании фотонов очевиден, так как определение и измерение частоты основаны исключительно на представлениях волновой теории.

¹⁰² J. Stark. Phys. Z., 1908, 9, 65.

¹⁰³ W. Steubing. Phys. Z., 1909, 10, 787.

¹⁰⁴ J. Stark. Phys. Z., 1908, 9, 889.

¹⁰⁵ A. Einstein. Ann. Phys., 1912, 37, 832; 38, 881; Собр. научн. трудов, т. 3, стр. 266 и след.

доплер-эффекта. Согласно Эйнштейну, доплер-эффект есть просто лоренц-преобразование четырехмерного вектора энергии-импульса для кванта света.

В декабре 1906 г. Эйнштейн развил квантовую теорию, найдя для нее новую область приложения — изучение теплоемкости твердых тел.

Основная идея Эйнштейна состояла в том, что представление о квантах энергии применимо очень широко. Он говорит в начале своей опубликованной в 1907 г. работы «Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme»¹⁰⁶ (Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости): «Я показал, что истолкование закона распределения энергии черного излучения в духе теории второго закона Больдмана приводит нас к новому пониманию явлений испускания и поглощения света, которое хотя и не имеет никоим образом характера полной (vollständigen) теории, однако заслуживает быть рассмотренным, так как облегчает понимание ряда закономерностей»¹⁰⁷. Задача этой работы — показать, что теория излучения Планка приводит к видоизменению молекулярно-кинетической теории теплоты, позволяющему преодолеть ряд известных ранее трудностей, и к известной связи между оптическими и тепловыми явлениями твердых тел.

В 1909 г. Эйнштейн¹⁰⁸ сделал следующий важный шаг в развитии квантовой теории, рассмотрев проблему флуктуации излучения, заключенного в некотором объеме при температуре T .

Переход к изучению флуктуаций был логически необходим и неизбежен, поскольку проблема закона распределения энергии в спектре излучения рассматривалась в корпускулярном аспекте с точки зрения классической статистики. Закономерности любого статистического ансамбля (в том числе ансамбля конечного и очень большого числа световых квантов), поведение которого определяется вероятностью, всегда связаны с флуктуационными явлениями. Из термодинамики, применимость которой не зависит от того, принят в рассмотрение непрерывный или прерывный механизм поглощения или испускания излучения и его строения, следует, что средний квадрат флуктуации энергии в единице объема в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ будет

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 \frac{dE}{dT}. \quad (34)$$

Взяв E по закону Планка, получим

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{c^3 E^2}{8\pi\nu^2 d\nu}. \quad (35)$$

Для закона Вина мы получили бы

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E, \quad (36)$$

¹⁰⁶ А. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 180—190, 800; Собр. научн. трудов, т. 3, стр. 134 и след.

¹⁰⁷ Там же, стр. 180.

¹⁰⁸ А. Einstein. Phys. Z., 1909, 10, 185; Собр. научн. трудов, т. 3, стр. 164 и след.

а для закона Рэлея — Джинса

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{c^3 E^2}{8\pi \nu^2 d\nu}, \quad (37)$$

т. е. средний квадрат флуктуаций, согласно закону Планка, есть сумма средних квадратов флуктуаций по закону Вина и закону Рэлея — Джинса.

Так как флуктуации, вызванные независимыми причинами, аддитивны, то возникает мысль, что флуктуации при высоких частотах (область закона Вина) вызвана другими причинами, чем в случае низких частот (область закона Рэлея — Джинса).

Флуктуация Рэлея, как показал Лоренц¹⁰⁹, является необходимым следствием интерференции волн, заполняющих полость во всех направлениях, а флуктуация $h\nu E$ вытекает из молекулярно-кинетической теории для единицы объема идеального газа, если допустить, что каждая молекула имеет энергию $h\nu$, т. е. она может быть получена из корпускулярной теории.

Заметим, что отношение первого члена (корпускулярного) в формуле (9) ко второму (волновому) равно

$$e^{h\nu/kT} - 1,$$

и поэтому при низких частотах и высоких температурах ($h\nu/kT \rightarrow 0$) преобладает волновой член, а при высоких частотах и низких температурах ($h\nu/kT \rightarrow \infty$) — первый (корпускулярный) член.

Отсюда следует вывод, что если принять экспериментально подтвержденный закон Планка, то ни волновая, ни корпускулярная теории света не могут в отдельности представить его природу. Каждое из этих представлений с достаточным приближением верно лишь для определенной области явлений.

Записав выражение для флуктуаций излучения в общем виде

$$(\overline{\Delta\varphi})^2 = \overline{\varphi} + \overline{\varphi^2} = \overline{\varphi} (\overline{\varphi} + 1), \quad (38)$$

замечаем в нем проявление той особенности квантовых эффектов, что из классических формул получаются квантовые заменой φ^2 через $\varphi (\varphi + 1)$.

Таково первое отчетливое выражение корпускулярно-волнового синтеза света в физике.

В годы, непосредственно следующие за появлением этой работы Эйнштейна, корпускулярно-волновой дуализм света проявился в области излучения рентгеновых лучей.

Несмотря на многочисленные успехи гипотезы световых квантов, большинство физиков, особенно старшего поколения, либо не признавали, ее, либо даже относились к ней несерьезно. Это хорошо показывает следующий эпизод, рассказанный М. Борном.

¹⁰⁹ H. Lorentz. La Théorie statistique en thermodynamique. Leipzig. 1916, p. 114.

«В следующем (1912) году созрел план Берлинской академии наук, состоявший в том, чтобы пригласить в Берлин Эйнштейна, который в то время был профессором Высшей технической школы в Цюрихе. Для поддержания этого плана четыре наиболее выдающихся германских физика — Планк, Нернст, Рубенс и Варбург — сделали Прусскому министерству просвещения представление, в котором они перечислили и оценили заслуги Эйнштейна. При этом произошел удивительный пассаж, о котором я могу рассказать Вам, не рискуя быть нескромным, так как он напечатан в прекрасной книге Карла Зелига «Альберт Эйнштейн в Швейцарии» (*C. Seelig. A. Einstein und die Schweiz. Zürich, 1952*). В представлении, о котором шла речь, говорится: «Подводя итог, можно сказать, что среди больших проблем, которыми так богата современная физика, не существует ни одной, в отношении которой Эйнштейн не занял бы примечательной позиции. То, что он в своих рассуждениях иногда выходит за пределы цели, как, например, в своей гипотезе световых квантов, не следует слишком сильно ставить ему в упрек. Ибо, не решившись пойти на риск, нельзя осуществить истинно нового даже в самом точном естествознании».

Эта цитата иллюстрирует тот скепсис в отношении представления о световых квантах, который в то время был всеобщим»¹¹⁰.

В 1911 г. состоялся Первый Сольвеевский конгресс, в котором участвовали почти все крупнейшие физики того времени.

На первый конгресс от Франции были приглашены: М. Бриллюэн, П. Ланжевен, Ж. Перрен и А. Пуанкаре; М. Планк, В. Нернст, Г. Рубенс, А. Зоммерфельд, В. Вин, Э. Варбург представляли Германию; Э. Резерфорд, Д. Джинс — Англию; от Австрии присутствовали А. Эйнштейн и Ф. Хазенёрль; от Голландии — Г. Камерлинг-Оннес и от Дании — М. Кнудсен. В числе приглашенных на Совецание указаны также лорд Рэлей и Ван-дер-Ваальс, однако они на нем не присутствовали.

Как ни странно, но от русской науки не было ни одного представителя, хотя на физическом конгрессе 1900 г., приуроченном к Всемирной выставке в Париже, русская делегация состояла из 49 человек и включала таких ученых, как Б. В. Голицын и П. Н. Лебедев.

На открытии Первого Сольвеевского конгресса 30 октября 1911 г.¹¹¹ Лоренц произнес речь, в которой сформулировал задачу Совещания как обсуждение важных вопросов, «касающихся самых основ механики и наи-

¹¹⁰ М. Борн. Альберт Эйнштейн и световые кванты. — Усп. физ. наук, 1956, вып. 1, 127—128.

¹¹¹ Всего состоялось семь Сольвеевских конгрессов. Темати конгрессов, последовавших за первым, были: Строение материи, 1913 г. (*La structure de la matière. Paris, 1921*); Атомы и электроны, 1921 г. (*Atomes et électrons, Paris, 1923*); Электропроводность металлов и смежные проблемы, 1923 г. (*Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes, Paris, 1924*); Электроны и фотоны, 1927 г. (*Electrons et photons, Paris, 1928*); Магнетизм, 1930 г. (*Le magnétisme, Paris, 1932*); Структура и свойства атомных ядер, 1933 г. (*Structure et propriétés des noyaux atomiques. Paris, 1934*).

более глубоких свойств материи»¹¹². Он указывал на то, что «основные уравнения электродинамики и представления о природе эфира — поскольку еще можно употреблять это слово — могут подвергнуться некоторому сомнению». Он подчеркнул серьезные трудности представить движение мельчайших частиц весомых тел и связь между этими частицами и явлениями, происходящими в эфире. «Наука, — говорил он, — далека от полного удовлетворения, которое еще двадцать лет назад могла бы дать кинетическая теория газов, мало-помалу распространенная на жидкости, на разбавленные растворы и систему электронов... Мы чувствуем себя как в тупике... Лишь прекрасная гипотеза об элементах энергии, впервые предложенная Планком и примененная к многочисленным явлениям Нернстом, Эйнштейном и др., оказалась проблеском света. Она открыла нам неожиданные перспективы, даже скептики должны признать ее важность и плодотворность. Она и является основной темой предстоящих суждений». Далее Лоренц выдвинул ряд возражений, которые встречает с его стороны эта гипотеза, и поставил задачу создания новой механики, не уступающей по точности классической механике, будет ли это сделано путем терпеливого нащупывания или в результате счастливого вдохновения. Лоренц высказал мнение о том, что успехи в науках достигаются чаще благодаря индивидуальным трудам, чем в результате обсуждений вопросов даже на таких немногочисленных совещаниях. «Вполне вероятно, — говорил он, — что пока происходит коллегиальное обсуждение намеченной проблемы, какой-либо мыслитель в уединенном уголке мира уже дошел до ее решения»¹¹³.

В кратком выступлении Нернста выражалась надежда на то, что и данное Совещание, подобно Конгрессу химиков в Карлсруэ, окажет в дальнейшем значительное влияние на развитие науки. Он выразил убеждение, что фундаментальные идеи Планка и Эйнштейна, которые послужат основой для дискуссии, могут быть изменены, углублены, но не смогут исчезнуть.

На обсуждение были предложены доклады, полностью опубликованные в отчетах: Г. Лоренца — «О применении к излучению теории равного распределения энергии по степеням свободы»; Дж. Джинса — «Кинетическая теория удельной теплоемкости по Максвеллу и Больцману»; Э. Варбурга — «Экспериментальная проверка формулы Планка для излучения черного тела»; Г. Рубенса — «Проверка формулы излучения Планка в области волн большой длины»; М. Планка — «О законе черного излучения и гипотезе элементарного количества действия»; М. Кнудсена — «О кинетической теории и экспериментальных свойствах идеальных газов»;

¹¹² Изложение дискуссии о квантах на Первом Сольвеевском конгрессе взято из статьи О. А. Старосельской-Никитиной и Л. С. Полака «Макс Планк и Первый Сольвеевский конгресс», опубликованной в сб. «Макс Планк, 1858—1958» (М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 221—244).

¹¹³ La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911. Paris, 1912, p. 8.

Ж. Перрена — «О доказательствах реальности молекул» (специальное исследование эмульсий); В. Нернста — «О применении теории квант к различным физико-химическим проблемам»; Г. Камерлинг-Оннеса — «Об электрическом сопротивлении»; А. Зоммерфельда — «О применении теории элемента действия к молекулярным явлениям непериодического характера»; П. Ланжевена — «Кинетическая теория магнетизма и магнетоны»; А. Эйнштейна — «О современном состоянии проблемы удельной теплоемкости».

Что же говорил Планк в своем докладе и как протекало его обсуждение? ¹¹⁴

Планк прежде всего охарактеризовал принципы классической механики, «расширенные и оплодотворенные развитием электродинамики» и, в частности, электронной теорией, получившие замечательную проверку во всех областях физики, а также вызывавшие надежды на дальнейшее развитие применительно к атомным проблемам. Однако несмотря на расширение сферы действия механики, созданное принципом относительности Лоренца — Эйнштейна, она оказалась слишком узкой, чтобы включать физические явления, недоступные непосредственным восприятиям человека. Важнейшим примером этого является «поразительное противоречие между опытом и классической теорией в области общих законов черного излучения».

Кроме нескольких интересных общих замечаний, доклад Планка не заключал в себе ничего существенно нового по сравнению с его же работами 1910 г. В этом докладе излагалась отчетливо выраженная концепция максимального сохранения классической физики и ограничения области, охватываемой концепцией дискретности.

В обсуждении доклада Планка приняли участие почти все основные участники конгресса ¹¹⁵. Трудно дать общую характеристику этого обсуждения.

Прежде всего в нем отчетливо обнаружилось разделение на «отцов» и «детей», на физиков старшего поколения, которым казалось, что путь к примирению квантовой гипотезы и классической физики еще не закрыт, и на физиков младшего поколения, которые были настроены гораздо более «экстремистски».

Общий итог подвел Пуанкаре: «Кажется, что последние исследования ставят под вопрос не только основные принципы механики, но и то, что до сих пор нам представлялось неотделимым от самого понятия закона природы. Сможем ли мы выражать эти законы в виде дифференциальных уравнений?»

¹¹⁴ Так как отчеты Сольвеевских конгрессов давно стали библиографической редкостью, нами приведены полностью наиболее интересные части дискуссии с некоторыми перестановками материала.

¹¹⁵ В дальнейшем без ссылок приводятся выступления участников Конгресса в том виде, как они изложены в упомянутом выше отчете. Нами, конечно, использованы не все выступления.

С другой стороны, меня поразило в дискуссии, которую мы слышали, то, что одна и та же теория опирается то на принципы старой механики, то на новые гипотезы, являющиеся отрицанием этой механики; нельзя забывать, что нет положения, которое нельзя было бы легко доказать, если ввести в доказательство две противоречивые посылки».

Пуанкаре, возражая Планку, который отказывался в своем докладе от кванта энергии и говорил о постоянной действия, спрашивал: «Атомы материи или атомы электричества понятны, потому что имеется сохранение материи и электричества; можно было бы также понять атомы энергии, поскольку и здесь имеется сохранение энергии; но в какой степени можно говорить о сохранении действия?»

А Лоренц по поводу постоянной действия заметил: «Мне кажется, что не надо придавать слишком большого значения тому обстоятельству, что константа h имеет размерность действия. Она имеет также размерность e^2/v , если понимать под e электрический заряд, измеренный в электростатических единицах. Таким образом, можно было бы в формуле черного излучения заменить h этим выражением e^2/v . Если бы уравнение было написано в форме, которую оно принимает в таком случае, то мы были бы склонны думать, что искомый универсальный элемент должен быть не некоторым действием, а определенным электрическим зарядом. Впрочем, я охотно признаю, что успех теории говорит в пользу константы, представляющей действие».

Растерянность, которая чувствуется в этом замечании, дала Планку возможность все же поставить вопрос более осмысленно: «В принципе я могу согласиться только с последним. Мною руководило прежде всего стремление рассматривать величину h как независимую универсальную константу в силу той роли, которую она сыграет в выражении вероятности. Впрочем, вполне возможно, что более точное познание элементарных законов динамики приведет к связи h с e и v или, наоборот, e с h и v ».

В то же время, отвечая на вопрос о роли и применимости кванта действия к свободному излучению, т. е., по терминологии того времени, к эфиру, Планк утверждает: «Если существование кванта действия для эфира означает, что только конечный элемент действия играет роль в распространении электромагнитных возмущений в эфире, то вопрос о существовании такого кванта должен быть решен отрицательно. Но если его существование означает, что элемент действия входит в законы поглощения и испускания материей электромагнитного излучения, то надо ответить утвердительно».

Однако это потребует изменения уравнений электронной теории Лоренца. И вот уже Лоренц просит Планка указать способ, каким он хочет изменить фундаментальные уравнения теории электронов, на что Планк отвечает: «Я не могу дать точной теории. Однако если надо сказать несколько слов о направлении, в котором, по моему мнению, возможно ввести необходимые изменения для приведения уравнений электродинамики в согласие с теорией *квант*, то я выскажу следующую гипотезу: обыч-

ные уравнения электромагнитного поля точны за пределами линейного осциллятора, но между двумя испусканиями излучения самого осциллятора управляются в зависимости от времени простым уравнением

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + nx = ef_x.$$

Вряд ли можно дать ответ более неопределенный!

Лоренц, упорно стремясь свести всю проблему к привычным категориям электронной физики, опираясь на модель атома Томсона (что должно было «порадовать» присутствовавшего здесь Резерфорда), предложил следующую качественную схему, тяжело вздохнув в конце по поводу ее все же и ему ясной недостаточности. Вот это выступление Лоренца, которое имеет, конечно, только исторический интерес; оно очень характерно для того времени: «... Модель атома, предложенная сэром Дж. Дж. Томсоном, представляющая собой сферу положительного электричества, в которой движутся электроны, имеет преимущества, которых нельзя не признать. Следовательно, приходится считать, что испускание света происходит при помощи электронов, возвращающихся в положительную сферу после того, как они были оттуда тем или иным способом извлечены. Это, действительно, была бы эмиссия конечными квантами энергии, поскольку электрон приходит в состояние покоя лишь после того, как он излучил всю энергию, которой обладал к моменту возвращения в сферу. Установив это, мы легко поймем механизм поглощения как обратный механизму испускания. Когда модель Томсона помещена на пути луча света, электрон, находящийся внутри ее, приходит в колебательное состояние; однако пока это движение остается в пределах модели и, следовательно, является совершенно упорядоченным, не произойдет никакого истинного поглощения; будет происходить лишь рассеяние лучей, представляющее собой совсем иное явление. Поглощение будет иметь место лишь тогда, когда электрон покинет сферу Томсона; тогда он может стать, так сказать, добычей хаотического теплового движения, всегда происходящего в теле.

Однако если присмотреться ближе, то легко видеть, что надо допустить еще нечто иное. Если на тело длительное время непрерывно падает пучок света, то число свободных электронов не может неограниченно расти. В конце концов установится стационарное состояние, при котором число электронов, входящих в свои сферы, будет равно числу выходящих из них. Но это возвращение должно происходить без колебаний, потому что иначе произойдет испускание, в точности равное поглощению (только что нами объясненное), так что, в конце концов, не будет никакого подлинного поглощения.

Подобное же замечание имеет место и для испускания. Здесь, не находясь в состоянии правильных колебаний, электроны должны покинуть свои сферы под влиянием теплового движения, чтобы затем вернуться в них, производя колебания вокруг своих положений равновесия. Как

видим, движения электрона внутри сферы и наружу должны были бы происходить двумя различными способами: с колебаниями или без них. Неколебательные движения по направлению внутрь сферы не могут быть поняты, если придерживаться правил механики: они, следовательно, могли бы составлять часть тех явлений, к которым неприменимы уравнения Гамильтона. Впрочем, безусловно, все еще остаются очень серьезные трудности. Почему элемент энергии пропорционален частоте? Это потребовало бы новых гипотез, вероятно очень искусственных, относительно строения атомов. Можно, однако, заметить, что всякая гипотеза, согласующаяся со вторым законом термодинамики, должна с необходимостью приводить к отношению $\varepsilon = h\nu$. Действительно, как я уже отметил на этой дискуссии, это отношение требуется принципом Карно».

Еще одна модель, при помощи которой пытались ввести прерывность в рамках привычных идей классической физики, была предложена Бриллюэном. Она приводится только для того, чтобы дать возможность почувствовать, как далеко еще было тогда до понимания подлинного существа квантовой физики: «... Модель, в которой прерывности энергии получаются как результат прерывного распределения электрических зарядов... состоит из двойных сферических слоев, из которых положительный листочек имеет наименьший радиус; если заряд каждого листочка двойного слоя пропорционален кубу радиуса, то период движения электрона, подвижного на некоторой сфере, между двумя листочками любого из двойных слоев, один и тот же; совокупность таких двойных слоев, с одним-единственным электроном, произвольно движущимся в толще какого-либо из двойных слоев, образует резонатор с единственным собственным периодом. Поле равняется нулю внутри наименьшего листочка, между каждым листочком и следующим и вне наибольшего листочка. Если средние радиусы листочков равны $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$, то потенциальная и кинетическая энергии электрона в узком пространстве между двумя слоями листочка увеличиваются на одну и ту же величину при переходе от одного листочка к следующему. Наконец, если радиусы пропорциональны квадратному корню из периода T , то скачки энергии пропорциональны частоте ($\varepsilon_n = \pm A \sqrt{\frac{n^3}{T}}, R_n = B \sqrt{nT}$). Эта модель представляет лишь тот интерес, что сводит прерывности энергии, которые для нас не очень обычны, к прерывностям структуры, которые для нас привычны, хотя и не более понятны».

Насколько чужд нам теперь этот ход мысли даже при том, что здесь можно при некотором желании усмотреть отдаленную аналогию с уровнями энергии в атоме Бора!

Еще одну модель осциллятора предложил В. Перист. Он говорил о том, какому условию она должна удовлетворять: «Законы движения этой модели осциллятора определяются, по-моему, тем условием, что они не приводят ни к какому противоречию с экспериментальными законами теплового излучения».

Напротив, А. Зоммерфельд сказал: «...что касается меня, то я предпочитаю общую гипотезу относительно h частным моделям атомов»¹¹⁶.

В. Вин усматривал затруднения первой теории Планка 1900 г. в том, что «требуется значительное время аккумуляции, чтобы осциллятор мог получить целый элемент энергии в случае слабого излучения; но как бы ни были велики трудности, нельзя сказать, что развитие этой теории невозможно, и, по-видимому, оно могло бы быть облегчено введением сдвоенных резонаторов».

Он уже ясно видел, что если испускание происходит квантами, то это поставит нас «...в противоречие с уравнениями Максвелла, даже если бы мы согласились применять их только вне электрона. Следовательно, надо было бы отказаться от уравнений Максвелла во внутриатомных явлениях».

То же самое сформулировала Мария Кюри: «Предполагает ли Планк, что испускание элемента энергии происходит мгновенно? В этом случае, по-видимому, невозможно сохранить уравнения Максвелла даже в пустоте». На это Лоренц ответил: «Испускание может иметь место в течение большого числа колебаний».

Кюри настаивает: «Тогда можно попытаться представить себе механизмы, которые позволили бы прервать это испускание. Впрочем, вероятно, что эти механизмы были бы отнюдь не наших масштабов и были бы сравнимы с *демонами* Максвелла: они позволили бы получить отступление от законов излучения, предусмотренных статистикой, подобно тому как демоны Максвелла позволяют получить отклонения от следствий принципа Карно».

Лоренц заинтересовался отношением метода Планка к методу Гиббса: «Речь идет о фазовой плоскости (p, q) . Рассматривается ли вероятность как равная для различных областей размерностью в h ?».

Планк на это ответил так: «Существенное различие между методом Гиббса и моим состоит в том, что элементы фазовой плоскости Гиббса бесконечно малы, в то время как я их предполагаю конечными. Из этого, естественно, вытекает, что нельзя приписать уравнениям Гамильтона неограниченную значимость. Впрочем, я, как и Гиббс, допускаю, что разные элементы фазовой плоскости соответствуют разным вероятностям».

Эйнштейн, как и прежде, настаивал на правомерности применения статистических методов к проблеме излучения. Он говорил: «Против применения статистических методов к излучению часто протестовали; мне не понятно, почему эти методы не могли бы применяться».

Он же отметил непоследовательность второй теории Планка, изложенной им в докладе, на что Планк ответил: «Когда испускание осциллятора производится *квантами*, то уравнения Максвелла сохраняют силу для

¹¹⁶ Еще в 1908—1909 гг. имела место интересная дискуссия А. Зоммерфельда и И. Штарка о квантовой гипотезе. Она происходила путем обмена письмами, которые позднее были опубликованы (A. Hermann. Die Frühe Diskussion zwischen Stark und Sommerfeld über die Quantenhypothese.— Centaurus, 12, N 1, 1970, 38—59).

пространства, окружающего осциллятор на достаточном расстоянии, но они должны быть видоизменены для процесса внутри осциллятора и в непосредственной близости от него (можно предположить, например, что скорость распространения внутри осциллятора гораздо меньшая, чем в пустоте). Гипотеза квант ничего не говорит о локализации кванта энергии в пространстве; он может распространяться на большое число длин волн. Хорошо должно быть определено только мгновение, когда квант энергии начинает излучаться осциллятором».

Эйнштейн считал, что если осциллятор излучает иначе, чем предполагается в первой теории Планка, то отсюда вытекает отказ от уравнений Максвелла вблизи осциллятора, ибо, «применяя уравнения Максвелла к квазистатическому полю колеблющегося диполя, неизбежно приходят к испусканию энергии в форме сферических волн».

Пуанкаре заинтересовался математической стороной вопроса и возможными обобщениями: «Планк разложил плоскость на эллипсы, потому что это ему было удобно для вычисления энергии, но дало ли бы тот же результат другое разложение?»

Планк ответил: «Разложение на эллипсы — не произвольно, но требуется для вычисления вероятности при заданной энергии осциллятора. Если бы речь шла о вероятности того, что другая величина имеет данное значение, то, естественно, следовало бы ввести другое разложение», на что Пуанкаре возразил: «А если бы было несколько степеней свободы? Представим себе резонатор, который может производить колебания во всех направлениях, так что он имеет три степени свободы. но изотропен и, следовательно, период один и тот же для всех трех осей. Если произвести разложения по трем осям, то для движения, параллельного оси x , получится энергия $\alpha h\nu$, где α — целое число; по осям y и z — энергии $\beta h\nu$ и $\gamma h\nu$, где β и γ — целые числа. Теперь переменим оси: по трем новым осям должны получиться энергии $\alpha' h\nu$, $\beta' h\nu$, $\gamma' h\nu$, где α' , β' , γ' — целые числа, и это независимо от того, каковы новые оси; однако это невозможно».

Планк: «Гипотеза *квант* для нескольких степеней свободы еще не сформулирована, но я не считаю невозможным прийти к этому».

Лоренц, в свою очередь, задал вопрос: «Можно ли провести демаркационную линию между физическими и химическими действиями? Не существует ли, напротив того, непрерывный переход из одной области в другую?»

Нерпст: «Вероятно, химические силы — другого порядка величины, чем обычные силы сцепления. Например, сила, которой атомы соединены в молекулу, гораздо больше, чем сила, соответствующая теплоте сжигания водорода».

«Мне все же кажется, — отметил Камерлинг-Оннес, — что имеется непрерывный переход от химических сил к физическим...»

Подведем итоги.

Эйнштейн как-то заметил: «Трудно абстрагироваться от концепций и взглядов, представлявшихся уже установленными или даже самоочевид-

ными»¹¹⁷. Именно поэтому с таким трудом и в такой борьбе Планк и его современники — выдающиеся ученые — приходили к новым воззрениям в физике.

Первый Сольвеевский конгресс является хорошим подтверждением этого положения; он отмечает определенный исторический рубеж в развитии новой физики XX в.

Инициаторы Конгресса были правы, ожидая, что совещание не даст сразу ответа на трудные вопросы, но зато со всей остротой определит трудности, и что в дальнейшем найдутся смелые люди, которые их преодолеют.

Что же касается квантовой теории теплового излучения, то полученное при ее помощи объяснение экспериментального закона распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела не могло все же заставить ученых закрыть глаза на то, что она не согласуется с электродинамикой Максвелла, столь блестяще и всесторонне подтвержденной экспериментально. Не был удовлетворен этим положением и автор квантовой гипотезы Планк.

В 1912 г. Планк так характеризует положение с квантовой теорией излучения и свое отношение к квантам света: «Несмотря на удовлетворительное согласие... результатов между собой и с опытными данными, идеи, из которых они возникли, хотя и возбуждают очень большой интерес, но, насколько я могу судить, еще отнюдь не нашли себе всеобщего признания. Это связано с тем, что квантовая гипотеза до сих пор еще не достигла удовлетворительного завершения. В то время как многие физики из консерватизма отвергают развитые мною соображения или занимают выжидательную позицию, другие авторы, напротив, считают необходимым дополнить мои соображения еще более радикальными предположениями (фотонами. — *Авт.*). Так как для успешного развития новой гипотезы нет ничего вреднее, чем выход за пределы ее применимости, то я всегда стоял за то, чтобы возможно теснее связать квантовую гипотезу с классической динамикой, нарушал границы последней только тогда, когда опытные факты не дают никакого другого выхода»¹¹⁸.

В исследованиях 1910—1914 гг. Планк делает несколько попыток добиться максимального сближения своей квантовой теории с классической физикой.

Так, в 1910 г. Планк, отметив абсурдность выводов из закона Рэлея — Джинса, рассмотрел еще раз теорию теплового излучения¹¹⁹. Он подчеркнул, что для правильного описания экспериментальных фактов «необходима новая гипотеза, которая предполагает при элементарных явле-

¹¹⁷ A. Einstein. Reply to criticisms.— In: A. Einstein. *Philosopher-scientist*. Ed. by P. A. Schlipp. Evanston, 1949, p. 665.

¹¹⁸ М. Планк. Предисловие ко 2-му изданию «Теории теплового излучения». М.—Л., ОНТИ, 1935, стр. 7.

¹¹⁹ M. Planck. Zur Theorie der Wärmestrahlung.— Ann. Phys., 1910, 31, 758—768.

ниях излучения определенные, дискретные кванты величины $h = 6,55 \times 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ ¹²⁰.

Планк считает, что при этом «теория остается, насколько возможно, консервативной, т. е. в прежние теории вносятся только такие изменения, которые являются абсолютно необходимыми» ¹²¹, и полагает, что нет необходимости изменять уравнения Максвелла — Герца для вакуума. Он считает нужным внести для излучения временную прерывность (*zeitliche Unstetigkeit*) и отмечает, что «с введением временной прерывности я приближаюсь к воззрениям А. Эйнштейна, П. Штарка, Дж. Дж. Томсона, Дж. Лармора и др.; но остается существенное различие, которое состоит в том, что я утверждаю строгую действительность дифференциальных уравнений Максвелла — Герца в пустом пространстве, которые, само собой разумеется, исключают существование дискретных квантов энергии в вакууме» ¹²².

Гипотеза Эйнштейна ни в какой мере не является следствием теории Планка, так как из того, что энергия резонатора есть целое кратное h , не следует еще, что электромагнитные волны имеют фотонный, по существу дискретный, характер. Планк высказался против гипотезы Эйнштейна ¹²³ прежде всего потому, что она не охватывала (и не могла, конечно, охватить) классических волновых свойств света. Он считал необходимым рассматривать явления распространения электромагнитных волн в пустоте при помощи уравнений Максвелла — Герца, которые не применимы в случае прерывистого строения лучистой энергии. Причину особого характера резонаторов Планк пытался увидеть в невыясненной еще роли кванта действия. Так как ни механической, ни электродинамической модели такого резонатора построить нельзя из-за отсутствия и в механике и в электродинамике понятия об элементарном количестве действия, то к нему надо, по мнению Планка ¹²⁴, просто привыкнуть, как привыкли, например, к непредставимому механически электрическому току. Вместе с тем Планк надеялся, что можно последовательно провести ту точку зрения, что резонаторы могут обладать энергией, только кратной элементу энергии. А это возможно лишь, если резонатор поглощает и испускает энергию в виде дискретных $h\nu$. Но тогда нельзя представить, как такой резонатор, если его энергия $h\nu$ будет по сравнению с энергией свободного излучения значительно большей величиной, вообще способен поглощать излучение.

В 1911 г. Планк опубликовал работу ¹²⁵, где развил свою новую гипотезу, согласно которой испускание света есть квантовый процесс, а погло-

¹²⁰ M. Planck. Zur Theorie der Wärmestrahlung.— Ann. Phys., 1910, 31, стр. 768.

¹²¹ Там же, стр. 767—768.

¹²² Там же.

¹²³ M. Planck. Ann. Phys., 1910, 31, 158.

¹²⁴ M. Planck. Phys. Z., 1909, 10, 825.

¹²⁵ M. Planck. Eine neue Strahlungshypothese.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1911, 13, 138; Berl. Ber., 1911, 923.

щение — непрерывный, подчиняющийся законам классической электродинамики Максвелла, и энергия осциллятора имеет непрерывный ряд возможных значений. В случае поглощения осциллятором энергии, равной $h\nu$, существует вероятность (и только вероятность) испускания такого же количества энергии. В этой теории, таким образом, для процесса испускания имеет место прерывность во времени, хотя в то же время излучение остается непрерывным в пространстве. Планк показал, что из этих предположений вытекает закон излучения абсолютно черного тела, выведенный им в 1900 г. Однако средняя энергия линейного осциллятора имеет в этой теории значение большее, чем в первоначальной теории на $0,5 h\nu$. Поэтому при абсолютном нуле средняя энергия осциллятора не обращается в нуль, а оказывается равной $0,5 h\nu$. Это было первым появлением в физике энергии при абсолютном нуле температуры. Такова так называемая вторая теория Планка.

Заметим, что в 1916 г. Нернст¹²⁶ предположил, развивая этот фундаментальной важности результат Планка, что эфир может быть непрерывно заполнен нуль-пункт энергией, соответствующей температуре абсолютного нуля.

В 1910 г. была опубликована статья А. Ф. Иоффе «К теории лучистой энергии»¹²⁷, где он отмечает, что, кроме энтропии черного излучения, можно указать еще другую функцию состояния, это функция $P = U/\nu$, где U — общая энергия объема, заключающего излучения, а ν — частота излучения.

Ряд явлений, по мнению А. Ф. Иоффе, лучше всего объясняется допущением, что свет имеет не непрерывное строение, а состоит из неделимых элементов — атомов света. В то же время между величинами, характеризующими излучение, молекулярными и электронными явлениями, существует тесная аналогия, которая хорошо видна из приводимой ниже таблицы.

Иоффе отмечает, что в теории Планка идеальный газ является моделью излучения, если вместо массы молекулы брать величину h , а под кинетической энергией понимать $h\nu$. Как и в излучении, заданное в некоторый момент времени распределение скоростей не может самопроизвольно измениться, но достаточно ничтожнейшего поглощения (столкновения между молекулами), чтобы в конце концов создать черное излучение (максвелл-больцмановское распределение).

В 1912 г. А. Ф. Иоффе напечатал в журнале «Вопросы физики» статью «Атомы света», в которой дал обзор состояния вопроса о теории излучения в квантах света. Он приходит к выводу, что введение квант энергии, вполне аналогичных по своим свойствам атомам вещества и атомам электричества, оказалось весьма плодотворным для познания законов ряда физиче-

¹²⁶ W. Nernst. Verhand. Dtsch. phys. Ges., 1916, 18, 83.

¹²⁷ А. Ф. Иоффе. Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1910, 13, вып. 9, 409; см. также: A. Ioffe. Ann. Phys., 1911, 36, 534—552.

**Аналогии между величинами для излучения,
молекулярно-кинетической теорией и электронной теорией**

Энтропия излучения W	Энтропия S	
$P = \frac{U}{v}$	Масса тела M	Заряд тела e
h	Масса молекулы m	Заряд электрона $e_{\text{эл}}$
v	$\frac{1}{2} v^2$	Потенциал V
$v = \left(\frac{\varepsilon}{h} \right)$	Абсолютная температура T	
$U = f(v, T)$ в черном излучении	Энергия частиц, обладающих данной скоростью в максвеллов- ском распределении $N \cdot \frac{1}{2} m v^2 = F \left(\frac{1}{2} v^2, T \right)$	

ских движений. Однако, говорит Иоффе, «в то же время надо сознаться, что атомная гипотеза сама еще никакого объяснения не имеет, что она не имеет даже конкретной, хотя бы и произвольной формы, что не выяснено, удастся ли ее согласовать с хорошо изученными фактами волновой оптики, что она вообще создает больше вопросов, чем дает ответов»¹²⁸.

Впрочем, вывод, вытекающий отсюда, ясен: тем больше оснований заниматься проверкой этой гипотезы и ее разработкой.

В 1912 г. Планк показал ¹²⁹, что его гипотеза о квантах действия находится в тесной связи с теоремой Нернста в том расширительном истолковании, которое ей дал Планк ¹³⁰. Согласно Планку, эта теорема гласит, что при абсолютном нуле температуры энергия однородного (твердого или жидкого) тела равна нулю. Рассматривая эту теорему с точки зрения атомистики, в которой энтропия есть выражение вероятности состояния, можно найти физический смысл теоремы Нернста в том, что элементарные области вероятности не произвольно малы, но имеют вполне конечную величину, в чем Планк и видел существенное содержание своей гипотезы.

В том же 1912 г. в статье «Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung» ¹³¹ (Об обосновании закона черного излучения) Планк рассматривал поглощение с точки зрения электродинамики, а испускание света и стационарное распределение лучистой энергии — с точки зрения статистической. В этой статье он хочет построить теорию, которая бы «не очень удалялась от ядра классической электродинамики и электронной теории» ¹³².

¹²⁸ А. Ф. Иоффе. Вопросы физики, 1912, вып. 2, 50.

¹²⁹ М. Planck. Phys. Z., 1912, 13, 165.

¹³⁰ М. Planck. Vorlesungen über Thermodynamik. 3 Aufl., 1911, S. 266.

¹³¹ М. Planck. Ann. Phys., 1912, 37, 642—656.

¹³² Там же, стр. 643.

В том же 1912 г. эту теорию Планка подверг критике Пуанкаре в своей предсмертной работе ¹³³. Вторая теория Планка была окончательно отвергнута, когда опытами Франка и Герца ¹³⁴ была установлена полная аналогия между оптическим поглощением и столкновениями электронов с молекулами.

В 1914 г. Планк, продолжая отступление на позиции классической физики, развил новую гипотезу, так называемую третью теорию ¹³⁵, согласно которой испускание, так же как поглощение излучения осциллятором, есть процесс непрерывный, подчиняющийся законам классической электродинамики. Квантовая прерывность, согласно этой теории, имеет место только при обмене энергии при столкновении осциллятора со свободными частицами вещества.

В 1915 г. он отказался от этой теории ¹³⁶, так как расчеты Фоккера ¹³⁷ показали, что полученная, согласно классической электродинамике, картина стационарных состояний твердого электрического диполя ведет к прямому противоречию с экспериментом.

Объяснить постоянную Планка, с точки зрения классической электродинамики, пытались многие ученые, в том числе, например, А. Гааз ¹³⁸, который положил в основу модель Томсона и получил хорошее численное совпадение вычисленного им значения h с результатами измерений. Однако его гипотезы явно взяты ad hoc, а самое важное в том, что он не смог ни в какой степени вывести и объяснить универсальный характер постоянной Планка. Г. Лоренц ¹³⁹ попытался развить точку зрения Гааза, связав ее с некоторыми наглядными представлениями. Наконец, Шидлов ¹⁴⁰, также исходя из модели Томсона и гипотезы о том, что атом функционирует как резонатор Планка, нашел, что

$$h = 2\pi e \sqrt{\frac{Am}{N^{1/3}}} = 6,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

где e — элементарный заряд; A — половина диаметра положительного шара; m — масса электрона, который колеблется внутри атома водорода; N — число зарядов.

Подробное исследование вопроса об испускании и поглощении света, с классической точки зрения, привело Мак-Ларена в том же 1912 г. к выводу, что «никакими непрерывными законами движения невозможно описать действительное распределение энергии. Доказательство этого,

¹³³ A. Poincaré. J. Phys., 1912, 11, 5.

¹³⁴ J. Frank, G. Hertz. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1914, 16, 457—517.

¹³⁵ M. Planck. Über veränderte Formulierung der Quantenhypothese.— Sitzungsber. Wiss. Acad. Berlin, 1914, 30.VII, 918; см. наст. изд., стр. 323.

¹³⁶ M. Planck. Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1915, 8.VII. 512; см. наст. изд., стр. 331.

¹³⁷ A. D. Fokker. Ann. Phys., 1914, 43, 810.

¹³⁸ A. E. Haas. Jahrb. Radioactiv., 1910, 7, II. 2, 216.

¹³⁹ H. A. Lorentz. Phys. Z., 1910, 11, 1232.

¹⁴⁰ A. Schidloff. Ann. Phys., 1911, 35, 90.

однако, включает предположение, что статистический метод приложим к системе с бесконечным числом степеней свободы»¹⁴¹.

К. Эйзенман¹⁴² показал, что если положить в основу квантовую теорию, то при введении функции распределения может быть дан полный вывод энергии и уравнения состояния твердого тела из его энтропии.

Выяснение логической структуры квантовой теории произвел в 1911 г. П. Эренфест в работе «Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle»¹⁴³ (Какие черты гипотезы световых квантов играют в теории излучения существенную роль). Разрыв с классической непрерывной картиной вызвал ряд попыток как-то связать квантовые формулы с классической механикой, связать так, как это хотелось физикам того времени. Это означало, что пытались показать, что кванты, по крайней мере, не противоречат классической картине. Это пытался сделать в 1911 г. А. Зоммерфельд¹⁴⁴, который, как он сам указывал, исходил из совпадения размерности величины, стоящей под интегралом в принципе Гамильтона, и размерности кванта действия Планка.

Сам Планк пытался смягчить противоречие между своей новой гипотезой и классической физикой различными дополнительными допущениями, что, конечно, не привело ни к каким результатам. Великий ученый, пробивший первую брешь в классической физике, был, как мы видели, блестящим представителем именно этой физики, а все его научное мировоззрение и конкретное творчество находилось с ней во внутреннем согласии.

В этом — глубочайшее противоречие, присущее творцу квантовой гипотезы¹⁴⁵.

¹⁴¹ S. B. McLaren. Philos. Mag., 1912, 38, 513—542.

¹⁴² K. Eisenmann. Ann. Phys., 1912, 39, 1165—1174.

¹⁴³ P. Ehrenfest. Ann. Phys., 1911, 36, 91—118.

¹⁴⁴ A. Sommerfeld. Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik.— Phys. Z., 1911, 24, 1062.

¹⁴⁵ К столетию со дня рождения М. Планка в 1958 г. были изданы сборники, посвященные этой дате: в СССР сб. «Макс Планк. 1858—1958» (М., Изд-во АН СССР, 1958, 277 стр.), содержащий автобиографию М. Планка, статьи и материалы о его научном творчестве; в ГДР сб. «Max Planck-Festschrift. 1958» (Berlin, 1958, 413 S.), содержащий статьи по различным научным проблемам.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ ОДНОЙ СТАТЬИ М. ПЛАНКА¹

А. Н. Фрумкин

Части 6—8 мемуара Планка представляют значительный исторический интерес, так как они содержат первый глубокий анализ физического смысла величин, входящих в уравнение электрокапиллярности Липпмана. Этот вопрос вызывает дискуссию в электрохимической литературе до настоящего времени. Значение этой части работы Планка было, однако, длительное время недооценено, и она редко цитировалась. Связано это было с тем, что в 1934 г. Кениг, который ввел в электрохимию представление об «идеально поляризуемом» электроде, т. е. электроде, в случае которого граница раздела металл — раствор непроницаема для ионов раствора, идентифицировал представление о «полностью» или «совершенно» поляризуемом электроде Планка с представлением об «идеально поляризуемом» электроде². Так как строгий вывод уравнения Липпмана для идеально поляризуемого электрода не представляет труда, то интерес к более сложным рассуждениям Планка был утерян. В действительности электрод может быть совершенно поляризуемым в смысле Планка, т. е. состояние его может полностью определяться количеством пропущенного через него электричества, но не быть идеально поляризуемым в смысле Кёнига. Примером может служить платиноводородный электрод при потенциалах, несколько более положительных, чем стандартный потенциал водородного электрода³. Другим важным моментом в работе Планка является четкое указание на то, что величина e в уравнении Липпмана не идентична количеству электричества, которое приходится на квадратный сантиметр поверхности молекулярного конденсатора, как это предполагалось в теории Гельмгольца. В настоящее время эти величины называются соответственно полным (или термодинамическим) свободным зарядом. Теория этого вопроса была окончательно выяснена в работах советских авторов. Преобразование, которому Планк подвергает уравнение Варбурга, приводит его к виду, практически совпадающему с уравнением, содержащимся в знаменитом труде Гиббса 1877—1878 гг., который, однако, Планк не цитирует.

Вывод Планка, согласно которому представления Варбурга об адсорбции (по Варбургу, сгущению) ртутной соли на поверхности ртути

¹ М. Planck. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Dritte Abhandlung (О принципе возрастания энтропии. Третье сообщение.—Наст. изд., стр. 36—68).

² А. Frumkin. J. Electroanalyt. Chem., 1968, 18, 328.

³ А. Фрумкин. О. Петрий, Б. Дамаскин. Электрохимия, 1970, 6, 614.

приводят к необходимости допущения нарушения электронейтральности на значительном расстоянии от поверхности, был неправилен. В действительности при электрохимической адсорбции происходит разделение адсорбируемой соли или части ее (но, вообще говоря, не малой, как это предполагал Планк) на катионы и анионы, образующие две обкладки двойного электрического слоя, расстояние между которыми лежит в пределах молекулярных размеров. Понимание этого сделалось возможным после появления теории возникновения электродных потенциалов Нернста. Первая, правда весьма несовершенная, попытка синтеза представления Гельмгольца и Варбурга была сделана в работе Крюгера, появившейся в 1904 г.

В мемуаре Планка несколько раз повторяется восходящее к Гельмгольцу, но ошибочное утверждение, согласно которому при $e = 0$, т. е. при потенциале нулевого полного заряда, обращается в нуль разность потенциалов металл — раствор. Я не буду, однако, здесь и далее останавливаться на этом вопросе, так как он достаточно хорошо освещен в современной литературе. На остальной ход рассуждений Планка эта ошибка не оказывает влияния.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАБОТЫ М. ПЛАНКА

У. И. Франкфурт

Выдающийся немецкий физик Макс Планк посвятил термодинамике значительную часть своего научного творчества. Его первая печатная работа — «О втором законе механической теории тепла» — была опубликована в Мюнхене в 1879 г. в качестве диссертации. Через 56 лет, в 1935 г., он опубликовал последнюю из своих многочисленных работ по термодинамике — «Замечания о количественном параметре, параметре интенсивности и равновесия», в которой проведен тонкий анализ ряда термодинамических понятий.

Система термодинамики в целом восходит к работам С. Карно. Однако в том ее виде, в каком она была им изложена, она не являлась законченной; более того, представления о термодинамических процессах, связанные с понятием теплорода, вскоре подверглись коренной переработке. Доминирующими стали идеи об эквивалентности тепла и работы. Р. Клаузиус поставил перед собой задачу согласовать результаты, полученные Карно, с новыми представлениями о природе тепла. Доказательство второго начала термодинамики Клаузиус провел, опираясь на гипотезу, что «тепло само по себе не переходит от более холодного к более теплому телу». Сам Клаузиус понимал, что эта гипотеза требует пояснения, «...ибо, — как писал Планк, — она выражает не только то, что тепло не переходит от более холодного к более теплому телу прямым путем, но и тот факт, что не существует способа передачи тепла от более холодного к более теплому телу без того, чтобы в природе не осталось каких-либо изменений, служащих для компенсации такого перехода»¹.

В своей диссертации Планк назвал Клаузиуса гениальным основателем современной термодинамики. Он отметил, что хотя последний вначале рассматривал лишь круговые процессы, но в дальнейшем расширил свои выводы на любые процессы. На основе своего постулата Клаузиус видоизменил саму формулировку теоремы Карно. Измененная Клаузиусом, она гласила, что коэффициент полезного действия кругового обратимого процесса, т. е. отношение полезно затраченной теплоты ко всей затраченной теплоте, взятой от нагревателя, не зависит от вещества тела, совершающего этот процесс.

Высоко оценивая эти результаты Клаузиуса, Планк, тем не менее, уже в первой своей работе стремился к новому, более строгому обоснова-

¹ М. Планк. Научная автобиография. — Наст. изд., стр. 650.

нию второго начала. Он указывает, что, поскольку второе начало термодинамики представляет собой такой же опытный закон, как и первое начало, то доказательство его надо понимать в том смысле, что все его содержание можно логически вывести из одного опытного положения. Достоверность же этого положения должна быть непосредственно очевидна. Одновременно он указывал на то, что второе начало резко отличается от первого по своему содержанию. Второе начало относится к вопросу о направлении протекающих в природе тепловых процессов, в то время как первое начало совершенно не затрагивает этого вопроса.

В своей первой работе Планк вводит понятие «естественного процесса», идентичное понятию необратимого процесса. Решать вопрос о том, является ли данный процесс обратимым или необратимым, нельзя на основе наших сведений о способе протекания процесса. Решение это зависит только от свойств начального и конечного состояний. При «естественных», или необратимых, процессах конечное состояние отличается от начального состояния, и этому состоянию природа отдает большее «предпочтение». В качестве меры такого предпочтения у него фигурирует энтропия Клаузиуса, а второе начало истолковывается как закон, утверждающий, «...что в любом естественном процессе сумма энтропий всех тел, участвующих в процессе, возрастает. Указанные выше рассуждения я обработал в своей докторской диссертации, завершённой в Мюнхене в 1879 г.»².

В последующих работах Планк исходит из того положения, что если максимум энтропии соответствует состоянию равновесия, то вычисление самого максимума или отклонений от него позволит установить все законы физического и химического равновесия. В своей мюнхенской диссертации 1880 г. на право чтения лекции, озаглавленной «Состояния равновесия изотропных тел при различных температурах», и в последующих работах (1881—1883 гг.) Планк на частных примерах испарения, плавления, сублимации, термодинамического равновесия газовых смесей доказывает правильность выдвинутого им принципа взаимосвязи равновесия и максимума энтропии. В 1887 г. Планк собрал и расширил ряд своих исследований в большой работе, озаглавленной «О принципе возрастания энтропии».

Уже в работах Гельмгольца, Гиббса, Планка, Хорстмана и многих других было показано, что применение второго начала термодинамики не ограничивается тепловыми процессами. Это начало позволяет проводить обобщения, распространяющиеся на многие физические и химические явления. Эти обобщения последовательно проведены в четырех сообщениях Планка, составляющих вышеуказанную работу. Планк вновь обращается к введенному им понятию «естественного» процесса, который не может быть сделан полностью обратимым. В каждом естественном процессе осуществляется переход из состояния, «...которому природа оказывает

² М. Планк. Научная автобиография, стр. 654.

меньшее предпочтение, к состоянию, которому она оказывает большее предпочтение». Основная цель Планка — найти количественную меру того, насколько велико «это предпочтение природы» к заданному состоянию системы в том или ином процессе. В первую очередь Планк обращается к реакциям между телами, состоящими из одинаковых веществ.

В 1887 г. Геттингенский философский факультет проводил конкурс на премию Бенеке. Задача была поставлена в 1884 г. По условию конкурса требовалось дать «...точное историческое изложение значения и применения слова «энергия» в физике; затем необходимо основательное физическое исследование — отличаются ли друг от друга различные виды энергии и как каждый из этих видов энергии определить; и, наконец, каким образом принцип сохранения энергии может быть установлен и доказан как всеобщий закон природы»³.

Идея сохранения и превращения энергии в историческом отношении является синтезом двух встречных направлений. Первое направление состояло в последовательном развитии и обобщении представления о некоторой механической величине, сохраняющейся при движении тел или системы тел и представления о невозможности построения вечного двигателя. Навстречу этому направлению шло другое: последовательное развитие кинетического представления о теплоте. Закон, утверждающий, что «работа» не возникает из ничего, несмотря на примитивную форму, в которой он был выражен, давно показал свою плодотворность. Уже Стевин, отмечает Планк, в 1605 г., исходя из идеи о невозможности такого устройства, которое можно было бы использовать для получения сколь угодно большого количества работы без соответствующей компенсации, дал доказательство закона равновесия на наклонной плоскости. Это доказательство Стевин, по словам Планка, сделал основой всей своей системы статики. Из подобных соображений исходил, по-видимому, и Галилей при доказательстве положения, что скорость, достигнутая тяжелым телом при падении по произвольному пути, зависит только от вертикального расстояния между начальным и конечным положением тела.

Далее, Планк рассматривает работы Гюйгенса и отмечает, что у Гюйгенса было инстинктивное убеждение в невозможности *perpetuum mobile*. «Если это положение признать правильным, то из него непосредственно следует учение о центре качания»⁴. В основе спора Декарта и Лейбница о мере живой силы также, по его мнению, лежало «глубокое содержание». В оценке первого направления Планк не внес большой новизны.

Характеристику второго направления Планк начал с оценок работы Карно. В 1824 г. Сади Карно стал применять принцип живой силы к немеханическим явлениям. Это было важным шагом во втором встречном направлении, приведшем к установлению закона сохранения и превращения энергии как всеобщего закона для всех процессов, происходящих

³ М. Планк. Принципы сохранения энергии. М. — Л., 1938, стр. 3.

⁴ Там же, стр. 17.

в природе. Теория Карпо была связана с представлением о теплоте как о веществе, тогда как Румфорд за 26 лет до выхода в свет работы Карно доказал, что количество теплоты не неизменно и что теплота не может быть веществом. В 1799 г. Дэви, через год после появления работы Румфорда, доказал то же самое посредством трения двух металлических пластинок или в опытах над трением двух изолированных кусков льда, доведенных до таяния.

Шаг к признанию закона сохранения и единой меры различных сил природы «...был, — пишет Планк, — почти одновременно сделан с разных сторон и различными способами. Если мы последуем хронологическому порядку отдельных публикаций, то мы прежде всего должны обратить наше внимание на работы гейльбронского врача д-ра Юлиуса Роберта Майера». Планк указывает, что Майер предпочитал философски обобщать, нежели эмпирически строить по частям, и что форма его доказательства носила дедуктивный характер.

Весьма интересна оценка Планком работ и метода Джоуля, отклоняющаяся от обычно принятых. «Иногда, — пишет Планк, — любят противопоставлять несколько неопределенно философствующему Майеру его партнера Джоуля, как более трезвого, придерживающегося отдельных фактов, строгого эмпирика. Но как было бы мыслимо, чтобы Джоуль проводил свои знаменитые опыты с таким неутомимым усердием и таким упорным терпением, посвятив часть своей жизни ответу на этот единственный вопрос, — как было бы это мыслимо, если бы он уже заранее при своих первых экспериментах, которые сами по себе не дают права на столь великолепное обобщение, не был бы одушевлен новой идеей и не охватил бы ее сразу же во всей ее всеобщности»⁵.

Столь же глубокому анализу подверг Планк и работы Гельмгольца. Проанализированы им также работы Больцмана (и его дискуссия с Клаузиусом), Ф. Неймана, Либиха, Сегена, Кольдинга, В. Томсона.

С 1887 г. Планк сосредоточил свое внимание на подведении итогов своих предыдущих работ и исследованию термодинамики растворов, электролитов и некоторых уточнений второго начала термодинамики.

Отправным пунктом исследований Планка о законах, определяющих возникновение любых физических процессов и химических реакций, служило утверждение, что в каждом процессе, имеющем место в природе, сумма энтропий всех тел, претерпевающих в этом процессе какие-либо изменения, возрастает.

В 1887 г. в третьем сообщении «О принципе возрастания энтропии» Планк вводит функцию $\Phi = \frac{-U - pV}{v} + S$. Он приходит к неравенству

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots > 0,$$

⁵ М. Планк. Принцип сохранения энергии, стр. 36—37.

где $n_1, n_2, \dots$ — число молекул в системе, состоящей из многих однородных тел произвольного состава, соприкасающихся друг с другом.

Полученное неравенство показывает, что направление такого процесса, который протекает в системе сам по себе, всегда таково, что изменение функции $\Sigma\Phi$ всегда положительно. Это изменение не следует смешивать с изменением той же функции, вызванной еще и величинами $\delta\vartheta$ и δp . Равновесие, согласно Планку, имеет место в тех случаях, «...когда состояние системы отвечает условию, согласно которому при всех возможных изменениях переменной n функция $\Sigma\Phi$ больше не будет возрастать, т. е. достигает максимума...»⁶. При применении уравнения равновесия к конкретным случаям необходимо знать функцию Φ для каждого из рассматриваемых тел и ее зависимость от температуры, давления, числа молекул в системе соприкасающихся друг с другом многих однородных тел.

Начиная с 1887 по 1896 г., Планк опубликовал большое число работ, посвященных применениям термодинамики к различным физическим и химическим процессам (термодинамика растворов, осмотическое давление, термодинамика термоэлектрических процессов, теория диффузии и электролиза). С 1897 по 1902 г. Планк уделил главное внимание теории излучения.

С 1902 г. он вновь обращается к применениям термодинамики к физическим и химическим процессам. Работы почти сорокалетнего периода (1903—1941) можно разделить на 3 группы:

1. Теория диссоциации электролитов. Осмотическое давление. Механический смысл температуры и энтропии. Принцип Ле Шателье — Брауна и многие другие вопросы термодинамики. Уточнение формулировок второго начала.

2. Механика специальной теории относительности.

3. Теория излучения. Атомная теория и квантовая механика.

В 1928 г. Т. А. Эренфест-Афанасьева объясняла неудовлетворенность М. Планка и других физиков существующими формулировками второго начала термодинамики двумя причинами: первая причина та, «...что кинетическое толкование термодинамических явлений заставляет сомневаться в неуклонной справедливости закона возрастания энтропии — закона, который многими выставляется как самая сущность второго начала»⁷. Вторая причина — это неясность, состоящая в том, что «одно и то же начало представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для известного выражения dQ и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах. Представляется трудным уместить в одно отчетливое обозримое поле зрения эти оба положения и охватить логическое тождество второго начала и принципа возрастания эн-

⁶ М. Планк. О принципе возрастания энтропии. Третье сообщение. — Наст. изд., стр. 41.

⁷ Т. А. Эренфест-Афанасьева. Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики. — Ж. прикл. физ., 1928, 5, вып. 3—4, стр. 3.

тропии»⁸. Эренфест-Афанасьева не согласна с Планком и в том, что он не придает особого значения нахождению интегрирующего делителя $dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n$. В своих исследованиях Планк на примере идеального газа вычисляет выражение dQ/T и убеждается, что это полный дифференциал. Затем рассматривает сложную систему, состоящую из идеального газа G и данной системы S , заставив сложную систему совершить круговой процесс, при котором система не получала бы тепла извне, доказывает, что dQ/T для всякой системы S есть полный дифференциал. Эренфест-Афанасьева видит неточность доказательства Планка в том, что, не имея сведений о системе S , нельзя быть уверенным в том, что круговой процесс не может быть для нее замкнут раньше, чем идеальный газ G вступит на ту самую адиабату, из которой он вышел.

В 1930 г. была опубликована пятая и последняя часть выпускаемого Планком «Введения в теоретическую физику». В первой части книги излагается классическая термодинамика, во второй ее части — теплопроводность как процесс, служащий простейшим примером необратимых процессов. Третья часть книги посвящена явлениям теплового излучения, а четвертая — основам атомистики и теории квантов. В этой книге Планк писал: «Задача получения точной и общей формулировки второго начала потребовала от физиков десятков лет работы. Эта работа продолжалась до тех пор, пока не стало ясным, что содержание второго начала не исчерпывается тем, что, как это делал иногда еще Клаузиус и позднее с новой энергией Оствальд, каждый процесс природы разлагается на ряд превращений энергий, после чего ставится вопрос о направлении каждого такого отдельного превращения...»⁹.

Критика Планка была направлена на уязвимые пункты этой теории, в которой: 1) до известной степени произвольным остается вопрос о том, в каком порядке расположить «отдельные превращения»; 2) этот произвол в расположении нельзя однозначно устранить какими-либо *ограничениями* общего характера. Критикует Планк и то направление, которое сущность второго начала усматривает в тенденции процессов природы к «обесценению». Он и в 1930 г. продолжал считать, что второе начало нельзя вывести а priori и о «доказательстве второго начала можно говорить лишь в том смысле, что имеется в виду все его содержание вывести из одного простого опытного закона, обладающего несомненной достоверностью»¹⁰. Этот опытный закон сформулирован следующим образом: «...невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию некоторого груза и соответствующему охлаждению теплового резервуара»¹¹.

⁸ Т. А. Эренфест-Афанасьева. Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики. — Ж. прикл. физ., 1928, 5, вып. 3—4, стр. 3.

⁹ М. Планк. Введение в теоретическую физику, ч. 5. Теория теплоты. М. — Л., 1935, стр. 44.

¹⁰ Там же.

¹¹ Там же, стр. 45.

Значение второго начала термодинамики Планк и в более ранних работах усматривает в том, что оно дает как необходимый, так и достаточный критерий для определения обратимости или необратимости любого процесса, происходящего в природе. Признак, который отличает в случае необратимых процессов конечное состояние от начального, Планк теперь выразил по-новому: «...при необратимых процессах конечное состояние по сравнению с начальным обладает большей «термодинамической (в отличие от математической) вероятностью» или большим «термодинамическим (в отличие от механического) весом»; с этими словами мы не связываем никакого другого смысла, кроме указанного. Мы можем поэтому формулировать содержание второго начала так, что оно дает нам меру для величины термодинамической вероятности или термодинамического веса физической системы в данном состоянии»¹². Существенный вклад был внесен Планком и в формулировку третьего начала термодинамики.

В 1884 г. Ле Шателье, исходя из некоторых специальных положений термохимии, установил принцип, относящийся к стабильному равновесию физической или химической системы, состояние которой определяется двумя параметрами. Принцип содержит: «...высказывание о направлении изменения второго параметра, когда первый параметр претерпевает определенное смещение под воздействием внешней силы»¹³. Изменение происходит так, что оно приводит к уменьшению смещения первого параметра. В 1887 г. Ф. Браун высказал принцип в несколько расширенном виде. Как Ле Шателье¹⁴, так и Браун¹⁵ рассматривали большое число примеров и на их основе индуктивным путем сформулировали этот принцип. Ле Шателье и Браун старались представить формулировку принципа в форме, по возможности похожей на принцип Ленца.

М. Раво¹⁶ и П. Эренфест¹⁷ отметили, что принцип выражен в форме, не позволяющей однозначного его использования. Ими не был выяснен и вопрос о знаке процесса. Эренфест общей формулировке принципа предпослал несколько примеров.

Дан идеальный газ. При изотермическом процессе $T = \text{const}$, увеличивая внешнее давление на δp , получают изменение объема $\delta_I v$. При адиабатическом процессе $T \neq \text{const}$, увеличивая внешнее давление на δp , получают изменение объема $\delta_{II} v$

$$|\delta_I v| < |\delta_{II} v|.$$

Параметр v во втором случае оказывает большее сопротивление давлению, параметр T помогает параметру v не изменяться. Эренфест рассмотрел примеры, противоречащие принципу. Он показал также несостоя-

¹² Там же, стр. 47.

¹³ M. Planck. Ann. Phys., 1934, 19, 759.

¹⁴ H. Le Chatelier. C. r. Acad. Sci., 1884, 99, 788.

¹⁵ F. Braun. Z. phys. Chem., 1887, 1, 269; Ann. Phys., 1888, 33, 337.

¹⁶ M. C. Raveau. J. Phys., 1909, 8, 572.

¹⁷ P. Ehrenfest. Z. phys. Chem., 1911, 77, 227.

тельность доказательства принципа, данного Брауном. Возвращаясь к рассмотренному примеру идеального газа, Эренфест проанализировал взаимосвязанные явления: расширение при нагревании, охлаждение при расширении. Возможными параметрами являются объем, температура, давление, энтропия. Другие параметры не рассмотрены. Сопоставив и проанализировав восемь возможных комбинаций четырех параметров, Эренфест показал, что при переходе от одной системы параметров к другой может обратиться физический смысл того, какой опыт считать первым, а также интерпретация знака окончательных неравенств. Эренфест пришел к выводу, что если возможна удовлетворительная формулировка принципа Ле Шателье — Брауна, то лишь при точном ограничении выбора системы параметров¹⁸.

М. Планк считал работу Эренфеста «Принцип Ле Шателье — Брауна и термодинамические законы взаимности» «самой основательной из всех имеющихся на эту тему работ», но отметил тот ее недостаток, что автор отказался от попытки дать однозначную корректную формулировку принципа. Планк впервые придал принципу математическую форму. Вместе с Эренфестом Планк воспользовался введенным в энергетике разделением величин на количественные и интенсивные. Объем, энтропия, механические перемещения — количественные величины. Давление, температура, механические силы — интенсивные величины. Принцип сформулирован им в следующих словах: «...если стабильное равновесие физической или химической системы, состояние которой определяется двумя параметрами, нарушается вследствие воздействия некоторой силы на первый параметр, тогда при переходе в новое состояние равновесия «представленный самому себе» второй параметр изменяется таким образом, что смещение первого параметра либо увеличивается, либо уменьшается, в зависимости от того, принадлежат ли оба параметра к одному и тому же роду или же к различным родам величин состояния»¹⁹. П. С. Эпштейн в дальнейшем показал, что принцип Ле Шателье — Брауна должен быть расчленен, по крайней мере, на два различных и не связанных друг с другом правила, чего не удавалось достичь в предшествующих исследованиях²⁰.

¹⁸ У. И. Франкфурт, А. М. Френк. Научное творчество Эренфеста. — В кн.: П. Эренфест. Относительность. Кванты. Статистика. М., «Наука», 1972, стр. 276.

¹⁹ М. Planck. Physikalische Abhandlungen und Vorträge, Bd. II, S. 673.

²⁰ П. С. Эпштейн. Курс термодинамики. М. — Л., 1948, стр. 390.

М. ПЛАНК КАК ФИЗИКО-ХИМИК

Ю. И. Соловьев

В 1870—1890-х годах многие физики включились в разработку различных проблем расцветавшей тогда физической химии. К их числу принадлежал и Макс Планк, научные интересы которого в 1880—1890-х годах почти полностью были сосредоточены в области физической химии.

Начало работ Планка по физической химии относится к 1887 г., когда появилась серия его статей под общим названием «О принципе возрастания энтропии»¹. В этих статьях была развита полная термодинамическая теория химических равновесий в газах и разбавленных растворах. В основу теории был положен принцип равновесия, выраженный с помощью второй функции Масьё $d\psi = \frac{U + pV}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp$, которая получила с этого времени неудачное название «потенциал Планка». «К сожалению, — вспоминал Планк впоследствии, — оказалось, как я потом выяснил, что великий американский теоретик Джозайя Уиллард Гиббс опередил меня, еще раньше сформулировав те же самые положения, частично даже в еще более общем виде...»². Однако с именем Планка остается связанным одно из важнейших соотношений термодинамики химических реакций — уравнение, выражающее зависимость константы равновесия от давления:

$$\left(\frac{d \ln K}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT},$$

где ΔV — изменение объема при реакции.

В этих же работах Планк дал оригинальный способ обоснования теории бесконечно разбавленных растворов. Он показал, что свойства разбавленного раствора зависят как от взаимодействия молекул растворителя, так и от их взаимодействия с молекулами растворенных веществ. М. Планк отмечал, что этим опровергаются возражения противников физической теории Вант-Гоффа, утверждавших, что теория рассматривает разбавленные растворы как газы, т. е. влияние растворителя не учитывается.

Из термодинамической теории разбавленных растворов Планка, основанной на принципе возрастания энтропии замкнутой системы, выте-

¹ *M. Planck. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. — Wied. Ann., 1887, 30, 562—582; 31, 189—203; 32, 462—503; наст. изд., стр. 9—68.*

² *М. Планк. Научная автобиография. — Наст. изд., стр. 651.*

кает, в частности, найденное Гиббсом условие термодинамического равновесия для систем, находящихся при постоянном давлении и температуре.

М. Планк термодинамическим путем вывел установленный эмпирически Раулем в 1886 г. закон понижения давления пара при постоянной температуре вследствие добавления n_2 молей некоторого вещества к n_1 молям исходного. Закон этот, который был термодинамически обоснован также Вант-Гоффом, гласит:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta p}{p},$$

где p — исходное давление пара.

М. Планк вывел также соотношение между понижением точки плавления или испарения и скрытой теплотой плавления или испарения. Обозначив через C концентрацию раствора, l — теплоту испарения или плавления на 1 г, M_2 — молекулярный вес растворенного вещества, T и T_0 — температуры превращения в растворе и чистом растворителе, он получил

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{M_2 l} C.$$

Это уравнение, так же как и формула Вант-Гоффа для относительного изменения давления пара и для осмотического давления, выведено Планком чисто термодинамическим путем, без какого-либо учета кинетических соображений.

В 1887 г. Планк нашел, что законы идеальных газов могут быть применены к растворенному веществу, если можно весь раствор, не изменяя состояния его составных частей, а изменяя лишь давление и температуру, превратить в газовую смесь.

Совпадение формул, выведенных чисто термодинамическим путем, с найденными экспериментально или выведенными из различных конкретных гипотез о строении вещества или характере процессов, имело большое значение для развития физической химии. Здесь речь шла уже не об общих законах, а о таких конкретных величинах, как точка плавления, давление пара, концентрация раствора и т. п.

И. А. Каблуков в 1891 г. писал: «Выводы Планка основаны на такого рода допущениях, истину которых трудно заподозрить, а именно, с одной стороны, на безграничном господстве принципа увеличения энтропии в природе, с другой — на том, что все тела при достаточно высокой температуре и низком давлении превращаются в газы, подчиняющиеся закону Авогадро. Поэтому трудно сомневаться в верности формулы, устанавливающей связь между понижением точки плавления раствора (и также давления пара. — Ю. С.) и относительным числом молекул, находящихся в растворе»³.

³ И. А. Каблуков. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М., 1891, стр. 21.

Говоря о значении исследования разбавленных растворов, В. Нернст писал, что «здесь с совершенно исключительным успехом были приложены положения термодинамики, причем они дали редкие по своей простоте и ясности выводы, которые, в свою очередь, способствовали разъяснению термодинамических принципов и освещению их с новых сторон»⁴.

В 1887 г., независимо от Аррениуса, М. Планк, основываясь на принципе увеличения энтропии, вывел термодинамические условия химического равновесия в разбавленных растворах. Выводы Планка относительно диссоциации электролита в растворе были аналогичны выводам Аррениуса.

М. Планк писал: «Многие факты говорят о том, что во всех разбавленных растворах имеет место более или менее полное разложение молекул растворенного вещества.

Это положение, впрочем, хорошо примыкает к взглядам, развитым Л. Мейером (*Modernen Theorie der Chemie*, S. 327), Оствальдом, Аррениусом, о свойствах молекул растворенных веществ... Так как и в случае совершенных газов аномальные плотности объясняются разложением молекул, то можно отклонения значений констант i закона Бойля и Гей-Люссака от нормального значения приписать разложению молекул растворенного вещества»⁵.

В другой работе, опубликованной в первом томе «*Zeitschrift für physikalische Chemie*», М. Планк утверждал: «Поскольку n молекул растворенного вещества присутствуют в растворе или как сложные молекулы, или как обычные молекулы, nM не представляют уже массу растворенного вещества, а в первом случае меньшее, в последнем — большее число. Мы хотим поэтому выразить массу растворенного вещества в общем виде через nM/i , причем число i является мерой для степени разложения растворенных молекул; например, если растворенные молекулы имеют нормальный молекулярный вес, то $i = 1$; если меньший, то $i > 1$; если, например, нормальные молекулы в растворе распадаются каждая на две, то $i = 2$... Константа i , введенная нами как коэффициент разложения растворенных молекул, идентична с константой Вант-Гоффа i , определенной в его теории химического равновесия и вычисленной для водных растворов различных веществ...

Если затем число молекул растворенного вещества принимается в i раз большим, чем могло бы быть в случае нормального молекулярного веса, то вещество участвует в химической реакции i молекулами вместо одной...»⁶.

М. Планк, однако, оставил открытым вопрос о том, каковы будут эти диссоциированные частицы. Вопрос о состоянии растворенных веществ

⁴ В. Нернст. Теоретическая химия. СПб., 1904, стр. 122.

⁵ М. Planck. Wied. Ann., 1887, 32, 502—503.

⁶ М. Planck. Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen. — Z. phys. Chem., 1887, 1, 580—582; см. также: М. Planck. Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen. — Wied. Ann., 1888, 34, 139—154.

в растворе был рассмотрен Планком с чисто термодинамической точки зрения. Одновременная публикация статей Аррениуса и Планка (1887) явилась поводом для обсуждения вопроса о приоритете. В 1891 г. на 64-м Съезде естествоиспытателей в Галле Планк выступил с докладом, в котором претендовал на приоритет открытия теории электролитической диссоциации⁷. «Я, — говорил Планк, — в то время, когда еще не было триумфального шествия теории электролитической диссоциации через континент, подчеркивал настоятельным образом, что проведение основных принципов тепловой теории необходимо должно вести к предположению химической диссоциации растворенных молекул во всех растворах, которые показывают отклонения упругости пара и температуры замерзания от закона Вант-Гоффа»⁸.

По поводу этого доклада Планка Аррениус написал статью, в которой отметил, что Планк переоценивает значение термодинамического метода в развитии новой теории растворов. Что же касается вопроса о приоритете, то Аррениус писал, что этот вопрос можно решить просто: «Мои первые вычисления степени диссоциации электролитов из электропроводности и закона Вант-Гоффа были опубликованы в майском выпуске Комитета по электролизу Британской ассоциации и были напечатаны (май, 1887) раньше, чем г-н Планк написал свое первое сочинение об объяснении коэффициента i Вант-Гоффа (июль, 1887). Одновременно (апрель, 1888) я написал статью о внутреннем трении, где использовал результаты теории электролитической диссоциации. В этой работе проводится взгляд, что все соли распадаются при сильном разведении на активные (т. е. распавшиеся на ионы. — Ю. С.) молекулы. Это г-н Планк цитировал в своей первой статье об этом предмете. Кроме того, моя более поздняя работа «О диссоциации растворенных веществ в воде» была доложена в Шведской академии наук 8 июня 1887 г., следовательно, до написания названной статьи Планка (написана в июле 1887, опубликована в октябре 1887 г.)... Едва ли, следовательно, может подвергаться сомнению вопрос, что первое сообщение о теории электролитической диссоциации я опубликовал значительно раньше, чем Планк написал свою работу об этом же предмете. Кроме того, Планк при написании своей работы использовал мое сочинение, где ясно высказана теория электролитической диссоциации»⁹.

Обмен такими статьями, понятно, не был приятен для обоих авторов.

М. Планк писал об этом: «После окончания работы для Геттингена я опять вернулся к своей излюбленной теме и написал ряд статей, которые собрал вместе под общим заголовком «О принципе возрастания энтропии». В них разрабатывались законы протекания химических реакций, а также диссоциации газов и, наконец, свойства разбавленных растворов. В от-

⁷ M. Planck. Z. phys. Chem., 1891, 8, 647.

⁸ M. Planck. Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand. — Z. phys. Chem., 1892, 9, 636—637.

⁹ S. Arrhenius. Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das Van't Hoff'sche Gesetz. — Z. phys. Chem., 1892, 9, 331.

ношении последних моя теория привела к выводу, что для большинства растворов солей наблюдаемая величина понижения точки замерзания может быть объяснена лишь диссоциацией растворенного вещества. Это давало термодинамическое обоснование теории диссоциации электролитов, установленной Сванте Аррениусом примерно в то же время. Из-за этого обоснования я, к сожалению, имел досадный конфликт, потому что Аррениус в довольно недоброжелательной форме оспаривал применимость моего способа доказательства, причем подчеркивал, что его гипотеза относится к ионам, т. е. к электрически заряженным частицам, на что я мог возразить только то, что термодинамические законы применимы независимо от того, заряжены частицы или нет»¹⁰.

Однако впоследствии сам Планк признал, что приоритет в открытии теории электролитической диссоциации принадлежит С. Аррениусу. В лекциях по термодинамике он, например, отмечал, что «зависимость между понижением точки замерзания и числом молекул растворенного вещества экспериментально было строго доказана впервые Раулем; термодинамически она была обоснована и распространена Вант-Гоффом при помощи его теории осмотического давления. Полное ее приложение также и для электролитов сделал возможным Аррениус благодаря своей теории электролитической диссоциации; между тем в то же время и независимо от него к необходимости химического превращения растворенных веществ в разжиженных растворах... привела и термодинамика»¹¹.

Последнее замечание Планка следует подчеркнуть особо. Действительно, в 1887 г. Планк совершенно самостоятельно и независимо от Аррениуса термодинамическим путем вывел условия химического равновесия в разведенных растворах и пришел к выводам относительно диссоциации электролита в растворе, аналогичным выводам Аррениуса.

Вытекавшие из совершенно общих термодинамических принципов результаты Планка, которые подтверждали и обосновывали теорию электролитической диссоциации, оказались важнейшим теоретическим аргументом в пользу теории С. Аррениуса. Сам Аррениус писал впоследствии: «Мы должны с благодарностью упомянуть о влиятельной поддержке со стороны математических формулировок Планка. Они сделали новые воззрения физиков более убедительными, а химики оказались против них беспомощными»¹². Проникновение методов математической теоретической физики в область химических проблем имело огромное принципиальное значение для развития этой науки.

Очень ценным было также замечание Планка, что «нет никакой определенной зависимости между понижением точки замерзания, понижением упругости пара, повышением точки кипения, с одной стороны, и электропроводностью — с другой; ибо первые величины зависят от общего числа всех растворенных молекул, как заряженных, так и незаряженных,

¹⁰ М. Планк. Научная автобиография, стр. 652—653.

¹¹ М. Планк. Лекции по термодинамике. СПб., 1910, стр. 283.

¹² S. Arrhenius. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913, S. 16.

последняя же зависит от числа и рода заряженных молекул (ионов), которое не всегда может быть наперед вычислено из общего числа растворенных молекул. Обратно, несогласие между понижением точки замерзания, вычисленным из электропроводности и непосредственно измеренным, не может быть рассматриваемо как возражение против справедливости теории; оно может быть рассматриваемо только как возражение против допущения относительно находящихся в растворе родов молекул, сделанного при вычислении точки замерзания из электропроводности»¹³.

В 1887—1890 гг. М. Планк опубликовал ряд статей, в которых он развивал и подкреплял отдельные положения теории электролитической диссоциации.

В 1888 г., одновременно и независимо от В. Оствальда, Планк показал применимость закона действующих масс к водным растворам слабых электролитов. По этому поводу С. Аррениус вспоминал: «По пути в Амстердам я посетил проф. Планка в Киле. Он рассказал мне, что пытался применить закон действующих масс Гульдберга и Вааге к изменению степени диссоциации солей, но совершенно безуспешно. По его предположению, это зависело от того, что равновесие устанавливается лишь постепенно, а потому, возможно, окончательное состояние еще не было достигнуто при тех условиях, которые он изучал. Я сказал ему, что тому, кто уже работал с определениями сопротивлений, известно, что объяснение, которое он предлагает, несостоятельно. Я предложил ему выполнить самому эти простые определения. Он выразил сожаление, что не имеет для этого возможности. Свои соображения по этому вопросу он опубликовал позднее в «Annalen der Physik»¹⁴, причем указал на заметку Оствальда, относящуюся к этому же предмету и появившуюся месяцем раньше, и подчеркнул свою независимость от нее»¹⁵.

В последующих своих работах Планк развивал теорию осмотического давления Вант-Гоффа и теорию упругости растворения металлов Нернста, основанную на допущении электролитической диссоциации и осмотического давления ионов в растворе.

В 1890 г. Планк термодинамически обосновал теорию диффузии, развитую Нернстом в 1888 г. В «Научной автобиографии» Планк писал об этом периоде своей научной деятельности: «Помимо знакомства с новыми интересными людьми, мой переезд в Берлин привел к значительному расширению моей научной переписки. Прежде всего я обратил внимание на весьма плодотворную теорию, предложенную В. Нернстом в Геттингене, согласно которой электрические напряжения, появляющиеся в растворах электролитов с неоднородной концентрацией, образуются от взаимодействия электрической силы, вызываемой зарядами, с осмотическим давле-

¹³ М. Планк. Лекции по термодинамике, стр. 225.

¹⁴ М. Planck. Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen.— Wied. Ann., 1888, 34, 139—154.

¹⁵ S. Arrhenius. Aus meiner Jugendzeit, S. 14.

нием. На основании этой теории мне удалось вычислить разность потенциалов двух электролитических растворов. Моя формула, как мне письменно сообщил Нернст, была подтверждена его измерениями»¹⁶.

М. Планк сделал важный шаг в развитии третьего закона термодинамики, открытого В. Нернстом в 1906 г.

«Чтобы получить возможность в полной мере оценить плодотворность тепловой теоремы Нернста, — писал Планк, — я считаю наиболее удобным высказать содержание ее в такой формулировке, которая является одновременно и наиболее широко захватывающей, и наиболее простой, а именно — энтропия конденсированного (т. е. твердого или жидкого) химически однородного вещества при нулевой точке абсолютной температуры равна нулю...

Для вычисления энтропии S конденсированного тела классическая термодинамика дает по уравнению $\Delta S = \sum \frac{Q}{T}$ следующее отношение:

$$S = \int \frac{c_p}{T} dT,$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении. Верхним пределом интеграла является T , нижний оставляется классической термодинамикой неопределенным. Между тем, согласно тепловой теореме Нернста нижним пределом является нуль, так что для энтропии получается следующее полное выражение:

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT.$$

Из этого уравнения прежде всего следует, что c_p при $T = 0$ исчезает, откуда получается в качестве первого следствия, что теплоемкости всех конденсированных химически однородных веществ с понижением температуры сходятся к нулю — положение, которое еще десять лет тому назад могло бы показаться странным, и только в новейшее время было блестящим образом подтверждено измерениями Нернста и его учеников»¹⁷.

Строгие, свободные от допущений и предположений количественные выводы термодинамики, поддающиеся точной экспериментальной проверке, оказались весьма плодотворными при изучении различных проблем физической химии. Только с помощью термодинамики стало возможным точное математическое описание свойств растворов. Поэтому многие ученые, увлеченные работами Гиббса, Планка, стали охотно применять термодинамические выводы количественных законов, применимых для определенной категории растворов. Но такое одностороннее увлечение привело к распространению формального взгляда на природу растворов.

¹⁶ М. Планк. Научная автобиография, стр. 654.

¹⁷ М. Planck. Über neuere thermodynamische Theorien. — Phys. Z., 1912, 13, 165—175.

Преобладающее влияние термодинамики, увлечение ее выводами и построениями привело к тому, что многие ученые стали видеть в ней основу основ, игнорируя атомно-молекулярное учение.

«Успехи второго начала термодинамики и его приложений, в частности в области физической химии, вызвали некоторое недоверие по отношению к атомистике. Общие положения, которые легко выводились из чистой термодинамики с совершенной точностью и в полном объеме, — как, например, законы о теплоте парообразования и плавления, об осмотическом давлении, электролитической диссоциации, понижении точки замерзания и повышении точки кипения, — могли быть выведены лишь с трудом и с некоторым приближением при помощи атомистических представлений... наиболее блестящих успехов они (методы термодинамики. — Ю. С.) достигли в области жидких растворов... Но если... зададим вопрос о ходе физических или химических процессов, то второе начало может указать только направление и дать некоторые качественные указания для таких процессов, которые очень мало отклоняются от состояния равновесия. Но оно не в состоянии ни вычислить количественные значения для скорости реакций, ни определить подробности соответствующих явлений. Здесь уже могут помочь только атомистические представления, и последние оказались полезными во многих отношениях»¹⁸.

М. Планк обнаружил, в отличие от Оствальда, Дюгема и других ученых, более глубокое понимание задач и области применения термодинамики. Он указывал на то, что все процессы, происходящие в природе, могут рассматриваться с двух точек зрения — термодинамической и молекулярной, атомистической. Но только последняя позволяет проникнуть в механизм процесса, природу явления.

Вскрывая одну из причин появления энергетического учения, Планк писал, что это учение «...является своего рода реакцией против тех гордых ожиданий, которые возлагались в прошлом поколении... на чисто механистическое мировоззрение...»¹⁹.

М. Планк сыграл большую роль в борьбе с энергетизмом. Его позиция в полемике с Оствальдом была отличной от позиции Л. Больцмана. Больцман критиковал Оствальда с позиций атомистики, кинетической теории материи, тогда как полемика между Планком и Оствальдом шла в рамках термодинамики. Планк в своих статьях и письмах к Оствальду показал, что последний неверно интерпретировал ряд термодинамических функций и уравнений, а также второе начало.

В 1896 г. Планк опубликовал статью «Против новой энергетики»²⁰, которая произвела сильное впечатление на физиков. По мнению А. Эйнштейна, эта статья «...несомненно оказала на работающих в этой области значительное влияние. Она представляет собой мастерски написанную

¹⁸ М. Планк. Физические очерки. М., 1925, стр. 37—38.

¹⁹ М. Планк. Единство физической картины мира. — Наст. изд., стр. 631.

²⁰ М. Planck. Wied. Ann., 1896, 57, 72—78.

краткую заметку, в которой показано, что энергетика как эвристический метод ничего не стоит и даже что она оперирует несостоятельными понятиями. Для каждого сторонника подлинного научного мышления чтение этой свежо написанной заметки является вознаграждением за ту досаду, которую он испытывал, читая те работы, против которой в ней ведется борьба»²¹.

В заключение еще раз подчеркнем, что М. Планк пришел к проблемам физической химии от термодинамики. Для его исследований конкретных проблем физической химии характерен единый метод, метод обобщенного термодинамического анализа при помощи общих, не зависящих от конкретного рода вещества термодинамических функций. Этот подход у Планка был глубоко продуманным. Планк исходил при этом из той точки зрения, что иной путь исследования не отличается ни достаточной универсальностью, ни достаточной убедительностью.

Вооруженный мощными методами первого и второго начал термодинамики, основанными на понятиях энергии и энтропии. Планк вывел закон Гульдберга—Вааге для газообразных систем, рассмотрел теорию разведенных растворов Вант-Гоффа, дал термодинамическое определение осмотического давления, вывел в этом случае уравнение состояния $PV = nRT$ из закона энтропии и на основании анализа явлений понижения упругости пара и точки замерзания растворов подошел к теории диссоциации.

Основные выводы и результаты многочисленных работ Планка в области термодинамики и ее приложений к физической химии изложены им в его выдержавшей более десяти изданий и многократно переводившейся книге «Термодинамика»²².

²¹ А. Эйнштейн. Физика и реальность. М., 1965, стр. 84.

²² М. Планк. Термодинамика. М.—Л., Госиздат, 1925.

РАБОТЫ М. ПЛАНКА ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

И. Я. Итенберг, У. И. Франкфурт

23 марта 1906 г. на заседании Немецкого физического общества Планк прочитал доклад, опубликованный в том же году под названием «Принцип относительности и основные уравнения механики». Отдав должное Лоренцу как предшественнику Эйнштейна, Планк указывает на великолепное упрощение всех проблем электродинамики движущихся тел, полученное в специальной теории относительности. К тому времени были опубликованы, ныне почти забытые, результаты опытов Кауфмана по отклонению β -лучей радия в электрическом и магнитном полях. Эти опыты позволяли определить зависимость массы от скорости. Об этих опытах в том же году Планк писал, «....что вопрос, которому посвящены кауфмановские опыты, является для различных электродинамических теорий в самом прямом смысле вопросом жизни. Многие из этих теорий, как известно, уже стали предметом превосходных математических исследований, и естественно, что физическое значение этих исследований было бы одним махом сведено на нет, если бы соответствующие теории потерпели поражение в возникшем соревновании»¹. К этому времени результаты измерений Кауфмана «были не совместимы с основными положениями теории Лоренца — Эйнштейна».

При всем своем положительном отношении в то время к опытам Кауфмана Планк был настолько убежден в правильности теории Эйнштейна, что посвящает ряд работ обоснованию и развитию механики специальной теории относительности, не взирая на их несовместимость с опытами Кауфмана.

М. Планк поставил и решил фундаментальную задачу: какова должна быть форма основных уравнений механики материальной точки в релятивистской физике исходя из справедливости принципа относительности. Он рассмотрел сперва специальный случай, но такой, который не исключает общности рассуждений и справедлив для сил любой природы. Этот случай — влияние электромагнитного поля на материальную точку m , заряженную количеством электричества e . Достоинства этого случая в том, что: 1) электрону не приписывается никакой формы; 2) известна связь между компонентами силы в обеих системах отсчета.

¹ М. Планк. Кауфмановские измерения отклонения β -лучей и их значение для динамики электронов. — Наст. изд., стр. 449.

Для пересчета компонент сил Планк воспользовался полученными Эйнштейном соотношениями между напряженностями полей в покоящейся и движущейся системах. Сравнив полученное им уравнение

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{mv_x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)$$

с уравнением движения Лагранжа $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{r}} \right) = X$, Планк получает релятивистское выражение для кинетического потенциала

$$H = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \text{const.}$$

Отсюда он получает выражение для живой силы материальной точки.

19 сентября 1906 г. Планк прочитал на заседании физического отделения 78-го собрания немецких естествоиспытателей и врачей доклад, посвященный опытам Кауфмана. Доклад был опубликован в том же году под названием: «Кауфмановские измерения отклонения β -лучей и их значение для динамики электронов». В опытах Кауфмана в эвакуированном сосуде из ампулы с радием выпускался узкий пучок β -лучей. На пути лучей помещались две пластины конденсатора, между которыми создавалось очень сильное электрическое поле. Вне сосуда находились полюсы сильного электромагнита. Магнитное поле было параллельно электрическому полю. Вне поля, перпендикулярно к пучку β -лучей, помещалась фотографическая пластинка. Лучи, попадая на пластинку, вызывали ее почернение, что позволяло наблюдать их отклонение. В опытах Кауфмана на пластинке была получена кривая, сильно отличающаяся от параболы. Этот опыт показал, что β -лучи разных скоростей обладают различными отношениями заряда к массе. Считая одинаковыми заряд всех частиц, опыты Кауфмана позволяют судить, как изменяется масса β -частицы с изменением скорости.

Теория Абрагама, с одной стороны, Лоренца, а затем и Эйнштейна — с другой, давали несколько различные формы зависимости массы от скорости. Исходя из представления о сферическом электроны, не изменяющем при движении своей формы, Абрагам вывел выражения для «продольной» и «поперечной» массы. Представление о сферическом электроны, не претерпевающем деформации, было заменено Лоренцом гипотезой о деформируемом электроны. Многократные опыты Кауфмана решали вопрос в пользу Абрагама. Планк предпринял проверку теории опытов Кауфмана. В 1907 г. Эйнштейн писал: «Тот факт, что вычисления Кауфмана не содержат ошибок, следует из того, что Планк, применяя другой метод вычислений, получил результаты, полностью согласующиеся с результатами Кауфмана. Вопрос о том, являются ли причинами систематических отклонений еще не учтенные источники ошибок или несоответствие основ

теории относительности экспериментальным фактам, можно с уверенностью решить лишь тогда, когда будут получены более разнообразные экспериментальные данные»².

В 1909 г. Гайль в диссертации, посвященной опытам Кауфмана, критиковал выводы последнего и показал, что в его опытах недостаточно учтены ошибки измерения и что Кауфман, по-видимому, переоценил точность результатов измерения. Дальнейшие измерения показали, что при скоростях электронов вплоть до $0,8c$ изменение массы со скоростью следует формуле Лоренца — Эйнштейна с точностью $1-2\%$. При этих же условиях разница между формулой Лоренца — Эйнштейна, которой придерживался Планк, и формулой Абрагама

$$m = m_0 \frac{3}{4} \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{1+\beta^2}{2\beta} \ln \frac{1-\beta}{1+\beta} - 1 \right),$$

где $\beta = v/c$ составляет 5% .

В работе «К динамике движущихся систем» Планк впервые рассмотрел вопрос о динамике излучения движущегося абсолютно черного тела. Для релятивистского преобразования теплоты он получил формулу

$$Q = Q_0 \sqrt{1 + \frac{v^2}{c^2}}.$$

Несложно было затем получить и формулы преобразования энергии U , внутреннего давления P , объема V и импульса p при переходе из системы отсчета, в которой тело неподвижно, к системе отсчета, в которой она обладает равномерной скоростью v .

В последние годы возникла широкая дискуссия³, не законченная в настоящее время, по вопросу о правильности метода Планка и полученных им формул.

² А. Эйнштейн. Собр. научн. трудов, т. 1. М., «Наука», 1965, стр. 91.

³ См.: «Эйнштейновский сборник, 1972», «Эйнштейновский сборник, 1973». М., «Наука», 1974.

ФИЛОСОФСКИЕ ВЗГЛЯДЫ М. ПЛАНКА

Ю. В. Сачков, Э. М. Чудинов

М. Планк был мыслителем, отличавшимся широтой научных интересов и взглядов. Ему был чужд узкий профессионализм. Он не ограничивал себя чисто физическими исследованиями, а, наоборот, стремился выйти за их рамки и взглянуть на вещи с более общей точки зрения.

Философия для Планка была не только средством интерпретации полученных физикой результатов. Она представляла для него нечто большее. Философские идеи служили важным стимулом его интеллектуальной жизни, приведшим его к научной деятельности. Свою «Научную автобиографию» Планк начинает следующими словами, в которых выражена глубокая философская мысль об единстве сознания и бытия: «С юности меня вдохновило на занятие наукой осознание того, отнюдь не самоочевидного факта, что законы нашего мышления совпадают с закономерностями, имеющими место в процессе получения впечатлений от внешнего мира, и что, следовательно, человек может судить об этих закономерностях при помощи чистого мышления. Существенно важно при этом то, что внешний мир представляет собой нечто независимое от нас, абсолютное, чему противостоят мы, а поиски законов, относящихся к этому абсолютному, представляются мне самой прекрасной задачей в жизни ученого»¹.

Философскую позицию М. Планка можно охарактеризовать как материалистическую. Казалось бы, в самом факте приверженности ученого-физика к материализму нет ничего удивительного. Научная деятельность физика не имеет смысла вне материалистического мирозерцания, предполагающего объективную реальность физического мира и его познаваемость. Однако, поскольку речь идет о М. Планке, необходимо отметить два обстоятельства, указывающих на нетривиальность его философской позиции. Во-первых, в то время как большинство физиков стихийно придерживались материалистического взгляда на мир, Планк сознательно провозгласил принципы материализма, обосновал их необходимость для физики. Во-вторых, философские статьи Планка относятся к весьма специфическому периоду в развитии физики. Это был период, отмеченный влиянием таких ученых, как Мах и Оствальд, — ученых, выступав-

¹ М. Планк. Научная автобиография. — Наст. изд., стр. 649.

ших с критикой материализма. Нужна была научная смелость, чтобы подвергнуть критике философское кредо этих научных авторитетов.

Материализм имеет целый ряд форм. В физике XIX в. большим влиянием среди ученых пользовалась одна из форм материализма — механистический материализм. Появление электродинамики Максвелла, а затем теории относительности Эйнштейна знаменовали кризис механистического мировоззрения. Некоторые физики, отождествлявшие механистический материализм с материализмом как таковым, интерпретировали этот кризис как кризис материализма. Макс Планк занимал в данном вопросе следующую позицию: он никогда не ставил знака равенства между механистическим мировоззрением и материализмом. Он не считал, что единственной альтернативой механицизму в физике являются идеализм и позитивизм. Планк развивает философские соображения с немеханистической форме материализма, которая в ряде пунктов оказывается близкой диалектическому материализму (хотя он нигде не употребляет термина «диалектический материализм»).

Попытки Планка найти новую форму материализма, более полно соответствующую потребностям современной физики, нашли свое воплощение в его учении о физической картине мира. Это учение представляет собой важный вклад в методологию современной науки. Ввиду важности учения Планка о физической картине мира остановимся на нем несколько подробнее.

Значение планковской постановки вопроса о физической картине мира можно в полной мере понять в рамках следующей исторической ретроспективы. Донаучная натурфилософия пыталась постичь структуру реального мира средствами умозрения. Однако эти попытки оказались несостоятельными. Познание мира возможно лишь в рамках науки, опирающейся на опыт, на измерение эмпирических величин. На этой основе сформировалось позитивистское понимание предмета науки. Поскольку научные измерения относятся к чувственному опыту, то отсюда позитивистами был сделан вывод о том, что наука описывает не реальный мир, а только мир ощущений.

Планк отвергал как натурфилософию, так и позитивизм. Он считал, что хотя физика и опирается на опыт, она описывает не только ощущения, но и структуру реального мира. Этой цели физика достигает путем построения того, что Планк называет физической картиной мира. Под последней Планк понимает идеальную конструкцию, модель мира, построенную на основе данной физической теории. Она складывается из системы теоретических объектов и связей между ними, выраженных в физических законах.

Физическая картина мира характеризует реальный мир «сам по себе». Но, в отличие от натурфилософских описаний, она опирается не на умозрение, а на данные опыта. Планк находит следующие парадоксальные моменты в отношениях физической картины мира к чувственному опыту.

Он пишет: «Хотя причиной для всякого улучшения и упрощения физической картины мира всегда является новое наблюдение, т. е. процесс в мире ощущений, однако физическая картина мира по своей структуре при этом все больше удаляется от мира ощущений...»². И далее: «...происходящий одновременно с дальнейшим усовершенствованием физической картины мира дальнейший ее отход от мира ощущений означает не что иное, как дальнейшее приближение к реальному миру»³. Эта мысль Планка глубоко диалектична. Она очень близка следующему замечанию В. И. Ленина, высказанному им в связи с анализом гегелевской «Науки логики»: «Мышление, восходя от конкретного к абстрактному, не отходит... от истины, а подходит к ней. Абстракция *материи, закона* природы, абстракция *стоимости* и т. д., одним словом, все научные (правильные, серьезные, не вздорные) абстракции отражают природу глубже, вернее, *п о л н е е*»⁴.

С понятием физической картины мира связана одна из фундаментальных философских проблем современной физики — проблема физической реальности. Суть ее состоит в следующем. С одной стороны, физическая картина мира является идеальной конструкцией, созданной человеком, и не имеет самостоятельного существования. Но, с другой — физик ничего не может сказать конкретного о характере реального физического мира вне рамок физической картины. Утверждение о реальности оказывается, таким образом, зависящим не только от природы внешнего мира, но и от концептуальной системы, применяемой физиком для познания мира.

Идеи подобного рода оказываются созвучными аналогичным замечаниям о проблеме реальности, высказанным в более позднее время Эйнштейном. Эйнштейн, подобно Планку, считал, что реальность во всей ее конкретности не задана человеку непосредственно. Она выступает перед ним в форме некоторой загадки, ответом на которую является идеальная картина, построенная на основе теории. Эйнштейн писал: «Реальность не дана нам, а задана (так же, как задают загадки)». Очевидно, это означает следующее: понять то, что происходит вне нас, можно с помощью построения понятий, значимость которых целиком основана на их подтверждении. Такое построение понятий (по определению) точно соответствует «действительности», и любой дальнейший вопрос о «природе действительности» является бессмысленным»⁵. «Реальность» Эйнштейна оказывается близкой физической картине Планка, посредством которой и в рамках которой решается проблема реальности.

² М. Планк. Двадцать лет работы над физической картиной мира. — Наст. изд., стр. 572.

³ Там же.

⁴ В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 29, стр. 152.

⁵ А. Эйнштейн. Замечания к статьям. — Собр. научн. трудов, т. 4. М., «Наука», 1967, стр. 307.

Вопрос о физической картине мира и ее отношении к объективной реальности является достаточно тонким. Здесь существует опасность как кантианского отрыва физической картины от отображаемой ею природы, так и наивно-реалистического отождествления этой картины с самой природой. Планк сумел благополучно провести свой корабль между сциллой кантианства и харибдой наивного реализма. Однако он не всегда строг в своих философских суждениях. Например, он подчеркивает, что реальный мир «принципиально непознаваем»⁶, что создает видимость уступки кантианству. Планк в данном случае под «реальным миром» понимает мир «сам по себе» как некоторую замкнутую систему. Но этот «мир» в гносеологическом отношении оказывается внутренне противоречивым, так как познание предполагает контактирование субъекта с реальным миром, что приводит к нарушению его замкнутости.

Планк выступал в защиту не только материализма, но и детерминизма. По его мнению, идея строгой причинности столь же необходима для физики, как и признание объективной реальности физического мира. Он хорошо понимал, что квантовая механика существенно изменила постановку вопроса о причинной связи явлений, что формы причинности, раскрываемые ею, качественно отличаются от той причинности, с которой имела дело классическая механика. Однако эти изменения не означают отказа от идеи строгой причинности.

Но что такое «строгая причинность»? При ознакомлении с работами Планка создается впечатление, что он понимал под ней однозначную необходимую связь между причиной и следствием — связь, которая исключает элементы неопределенности и случайности. Такая концепция причинности привела его в конечном счете к критике вероятностной интерпретации квантовой механики, предложенной Гейзенбергом и Борном. Планк, подобно Эйнштейну, считал, что эта интерпретация противоречит идеалу физического познания. «Если подобный шаг, — писал он, — оказался бы действительно необходимым, то тем самым цель физического исследования была бы значительно отброшена назад, что нанесло бы такой ущерб, значение которого нетрудно оценить»⁷.

Следует, однако, признать, что планковский идеал детерминизма, допускающий только необходимость и исключаящий случайность, является односторонним. Необходимость никогда не выступает в чистом виде, а всегда проявляется через случайность. Случайность столь же объективна, как и необходимость. Вероятностная трактовка квантовой механики Гейзенберга — Борна, допускающая объективную случайность, отнюдь не равнозначна концепции индетерминизма, как это склонен был считать Планк. Наоборот, она выражает более богатую и, как показало развитие самой квантовой механики, более плодотворную концепцию детерминизма.

⁶ См.: М. Планк. Двадцать лет работы над физической картиной мира, стр. 570.

⁷ Там же, стр. 585.

М. Планк не был фанатичным сторонником априорных решений. Он придерживался своей концепции детерминизма лишь потому, что считал ее вполне согласующейся с фактами и допускал возможность отказа от нее, если эта концепция окажется слишком узкой для физики⁸. Он считал свое философское кредо открытым для совершенствования и критики.

Этот момент раскрывает еще одну грань мировоззрения Планка как великого мыслителя.

⁸ См.: *М. Планк. Академические речи.* — Наст. изд., стр. 681.

I

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ МАКСА ПЛАНКА

1. Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Inauguraldissertation. München, 1879, 61 S.
2. Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen. Habilitationsschrift. München, 1880, 63 S.
3. Die Theorie des Sättigungsgesetzes.— Wied. Ann. Phys., 1881, 13, 535—543.
4. Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren.— Wied. Ann. Phys., 1882, 15, 446—475.
5. Über das thermodynamische Gleichgewichte von Gasgemengen.— Wied. Ann. Phys., 1883, 19, 358—378.
6. Zur Theorie der Flüssigkeitsstrahlen.— Wied. Ann. Phys., 1884, 21, 499—509.
7. Das Prinzip der Erhaltung der Energie. Leipzig, 1887, 247 S. (3 Aufl., 1913; 4 Aufl., 1921; 5 Aufl., 1924).
8. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Erste Abhandlung: Gesetze des Verlaufs von Reaktionen, die nach konstanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen.— Wied. Ann. Phys., 1887, 30, 562—582.
9. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Zweite Abhandlung: Gesetze der Dissoziation gasförmiger Verbindungen.— Wied. Ann. Phys., 1887, 31, 189—203.
10. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Dritte Abhandlung: Gesetze der Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reaktionen.— Wied. Ann., 1887, 32, 462—503.
11. Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen.— Z. phys. Chem., 1887, 1, 577—582.
12. Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen.— Wied. Ann. Phys., 1888, 34, 139—154.
13. Über die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe.— Z. phys. Chem., 1888, 2, 405—414.
14. Über die Hypothese der Dissoziation der Salze in sehr verdünnten Lösungen.— Z. phys. Chem., 1888, 2, 343.
15. Zur Theorie der Thermoelektrizität in metallischen Leitern.— Wied. Ann. Phys., 1889, 36, 624—643, 936.
16. Über den osmotischen Druck.— Z. phys. Chem., 1890, 6, 187—189.
17. Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten.— Wied. Ann. Phys., 1890, 39, 161—181.
18. Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte.— Wied. Ann., Phys., 1890, 40, 561—577; Verhandl. phys. Ges., Berlin, 1890, 45—49.
19. Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie.— Z. phys. Chem., 1891, 8, 647—656.
20. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie.— Wied. Ann. Phys., 1891, 44, 383—428.
21. Bemerkungen über das Carnot-Clausius'sche Prinzip.— Wied. Ann. Phys., 1892, 46, 162—166.
22. Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand.— Z. phys. Chem., 1892, 9, 636—637.
23. Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse.— Z. phys. Chem., 1892, 9, 347—348.

* Библиография трудов М. Планка составлена М. Г. Новлянской (I раздел — с 1879 по 1948 г., II раздел — с 1900 по 1958 г., III раздел); Е. А. Тюриной (I раздел — с 1949 по 1972 г., II раздел — с 1958 по 1973 г.) и Е. И. Ногребеской (III раздел).

24. Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.— Z. phys. und chem. Unterricht, 1893, 6, S. 217—221.
25. Ein neues Harmonium in natürlicher Stimmung nach dem System C. Eitz.— Verhandl. phys. Ges., Berlin, 1893, 12, 8—9.
26. Grundriß der allgemeinen Thermochemie. Breslau, 1893, 149 S.
27. Antrittsrede, gehalten am 28 Juni 1894 zur Aufnahme in die Akademie.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1894, 641—644; Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 1—5, см. № 235.
28. Heinrich Rudolf Hertz. Rede zu seinem Gedächtnis.— Verhandl. phys. Ges. Berlin, 1894, 13, 9—29; [Отд. оттиск] Leipzig, 1894, 23 S; Naturwiss. Rundschau, 1894, 9, S. 170; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 157—176, см. № 234.
29. Über den Beweis des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen.— Sitzungsber. bayr. Akad. Wiss., math.-phys. Kl., 1894, 24, 391—394; Wied. Ann. Phys., 1895, 55, 220—222.
30. Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1895, 289—301; Wied. Ann. Phys., 1896, 57, 1—14.
31. Gegen die neuere Energetik.— Wied. Ann. Phys., 1896, 57, 72—78.
32. Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1896, 151—170; Wied. Ann. Phys., 1897, 60, 577—590.
33. Notiz zur Theorie der Dämpfung elektrischer Schwingungen.— Wied. Ann. Phys., 1897, 63, 419—422.
34. Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, 1897, 247 S. (4. Aufl., 1922, VII, 292 S.).
35. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Erste Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, 57—68.
36. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Zweite Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, 715—717.
37. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Dritte Mitteilung.— Sitzung-
sber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, 1122—1145.
38. Über die Maxwellsche Theorie der Elektrizität.— Naturwiss. Rundschau, 1898, 13, 541.
39. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Vierte Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 449—476.
40. Die Maxwellsche Theorie der Elektrizität von der mathematischen Seite betrachtet.— Jahresber. Dtsch. math. Vereinigung, 1899, 7, 77—89.
41. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Fünfte Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, 440—480.
42. Bemerkungen zu einer Abhandlung über Thermodynamik des Herrn. K. Wesendonck.— Ann. Phys., 1900, 1, 621—624.
43. Ein vermeintlicher Widerspruch des magneto-optischen Faraday-Effektes mit der Thermodynamik.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 206—210.
44. Entropie und Temperatur strahlender Wärme.— Ann. Phys., 1900, 1, 719—737.
45. Kritik zweier Sätze des Herrn W. Wien.— Ann. Phys., 1900, 3, 764—766.
46. Über die von einem elliptisch schwingenden Ion emittierte und absorbierte Energie.— Arch., néerl. Jubelband für H. A. Lorentz., 1900, S. 164—174; Ann. Phys., 1902, 9, 619—628.
47. Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 202—204.
48. Über irreversible Strahlungsvorgänge.— Ann. Phys., 1900, 1, 69—122.
49. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 237—245.
50. Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines linearen Resonators im stationär durchstrahlten Felde.— Phys. Z., 1901, 2, 530—534.
51. Über des Gesetz der Energieverteilung in Normalspektrum.— Ann. Phys., 1901, 4, 553—563.
52. Über die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität.— Ann. Phys. (4), 1901, 4, 564—566.

53. Über die Verteilung der Energie zwischen Äther und Materie.— Arch. néerl., Jubelband für J. Bosscha. 1901, S. 55—66; Ann. Phys., 1902, 9, 626—641.
54. Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag).— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, 544—555; Ann. Phys., 1901, 16, 818—831.
55. Über die Natur des weißen Lichtes.— Ann. Phys., 1902, 7, 390—400.
56. Zur elektromagnetischen Theorie der Dispersion in isotropen Nichtleitern.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1902, 470—494.
57. Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1902, 41, 212—223.
58. Metalloptik und Maxwellsche Theorie.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, 558—559.
59. Mr. Swinburne and Entropy.— Electrician, 50, 694—695, 821.
60. Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte.— Z. phys. Chem., 1903, 42, 584—590.
61. Über die Grundlage der Lösungstheorie. Eine Erwiderung.— Ann. Phys., 1903, 10, 436—445.
62. Über die optischen Eigenschaften der Metalle für lange Wellen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, S. 278—280.
63. Zur elektromagnetischen Theorie der selektiven Absorption in isotropen Nichtleitern.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 480—498.
64. Über die Extinktion des Lichtes in einem optisch homogenen Medium von normaler Dispersion.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, 740—750.
65. Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie. Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 1904, S. 113—122.
66. Normale und anormale Dispersion in nichtleitenden Medien von variabler Dichte.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 382—394.
67. On Clausius theorem for irreversible cycles and on the increase of entropy.— Philos. Mag., (6), 1905, 9, 167—168.
68. Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1906, 8, 695—696.
69. Das Prinzip der Relativität und die Grundgleichungen der Mechanik.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1906, 8, 136—141.
70. Die Kaufmannschen Messungen der Ablenkbarkeit der β -Strahlen in ihrer Bedeutung für die Dynamik der Elektronen.— Verhandl. Ges. Dtsch. Naturforsch. und Ärzte Stuttgart, 1906, 2, 61—62; Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1906, 8, 418—432; Phys. Z., 1906, 7, 753—761.
71. Helmholtz's Leistungen auf dem Gebiete der theoretischen Physik.— Allgem. Deutsche Biographie, 1906, 51, 470—472.
72. Paul Drude (Gedächtnisrede).— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1906, 8, 599—630; [Отд. оттиск] Braunschweig, 1906, S. 598—630; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 177—210, см. № 234.
73. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906, 221 S. (2 Aufl., 1913; 5 Aufl., 1923).
74. Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1907, 9, 301—305.
75. Wilhelm von Bezold.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1907, 9, 91—93; in M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 211—214.
76. Zur Dynamik bewegter Systeme.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1907, 542—570; Ann. Phys. (4), 1908, 26, 1—34.
77. Zur Theorie der Dispersion.— Phys. Z., 1907, 8, 906.
78. Adolf Paalzow.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1908, 10, 17; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 213—214.
79. Bemerkungen zum Prinzip der Aktion Reaktion in der allgemeinen Dynamik.— Verhandl. Ges. Dtsch. Naturforsch. und Ärzte, Köln. 1908, 2, 53; Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1908, 10, 728—732; Phys. Z., 1908, 9, 828—830.
80. Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1908, 633—647.

81. Zur Theorie der Dispersion.— Phys. Z., 1908, 9, 354.
82. Die Einheit des physikalischen Weltbildes. Vortrag, gehalten im Jahre 1908 in Leiden, Leipzig, 1909; Phys. Z., 1909, 10, 62—75; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 1—24, см. № 196.
83. Zur kinetischen Gastheorie. Eine kritische Untersuchung.— Phys. Z., 1909, 10, 195—196.
84. Acht Vorlesungen über theoretische Physik, gehalten an der Columbia Univ. New York — Leipzig, 1910, 124 S.
85. Die Stellung der neueren Physik zur mechanischen Naturanschauung (Vortrag). Leipzig, 1910, 33 S; Verhandl. Ges. Dtsch. Naturforsch. und Ärzte Königsberg, 1910, 1, 58—75. Naturwiss. Rundschau, 1910, 25, 521—525, 533—536; Phys. Z., 1910, 11, 922—932; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 25—41.
86. Gleichförmige Rotation und Lorentz Kontraktion.— Phys. Z., 1910, 11, 294.
87. Über den Inhalt und die Bedeutung des Nernstschen Wärmetheorems für die reine Thermodynamik.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1910, 865.
88. Zur Machschen Theorie der physikalischen Erkenntnis. Eine Erwiderung.— Phys. Z., 1910, 11, S. 1186—1190; Vierteljahresschrift wiss. Philos. und Soziol., 1910, 34, 497—507.
89. Zur Theorie der Wärmestrahlung.— Ann. Phys., 1910, 31, 758—768.
90. Eine neue Strahlungshypothese.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1911, 13, 138—148.
91. Energie et température. Vortrag, gehalten am 21 April 1911 in Paris bei der Ostertagung der Französischen physikalischen Gesellschaft.— J. Phys., 1911, 1, 345—359; Phys. Z., 1911, 12, 631—687.
92. Zur Hypothese der Quantenemission.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1911, S. 723—731.
93. Die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten. Vortrag, gehalten auf dem Solway — Kongreß. Brüssel, 1911; Paris, 1912.
94. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Hellmann.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1912, 599—601; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 10—13, см. № 235.
95. Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung.— Ann. Phys., 1912, 37, 642—656; Verhandl., Dtsch. phys. Ges., 1912, 14, 113—118.
96. Über neuere thermodynamische Theorien (Nernstsches Wärmetheorem und Quantenhypothese). Leipzig, 1912, 34 S; Ber. Dtsch. chem. Ges., 1912, 45, 5—23; Phys. Z., 1912, 13, 165—175.
97. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Geburtstages des Kaisers und des Jahrestages. König Friedrichs II.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1913, 73—76.
98. Das Prinzip der Erhaltung der Energie.— Wissenschaft und Hypothese. Leipzig, 1913. (5 Aufl., 1924, XVI, 278 S.).
99. Die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie.— Phys. Z., 1913, 14, 258; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 1913, S. 137—140; Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen, Bd. 6. Leipzig und Berlin, 1914, S. 3—16.
100. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Schwarzschild.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1913, 600—602; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 15—17.
101. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Beckmann.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1913, 608—609.
102. Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis, Rede, gehalten in der Berliner Universität anlässlich der Übernahme des Rektorats. Berlin, 1913; Leipzig, 1914, 27 S; Philos. Mag. (6), 1914, 28, 60—71; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 33—48.
103. Über das Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und strahlender Wärme.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1913, 350—363.

104. Das Prinzip der kleinsten Wirkung.— In Die Kultur der Gegenwart, Bd. 3. Leipzig, 1914, Abt. 3, S. 693—702.
105. Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit. Rede, gehalten in der Berliner Universität. Leipzig, 1914, 32 S.; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 49—67.
106. Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1914, 918—923.
107. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Einstein.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1914, 742—744; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 22—25.
108. Verhältnis der Theorien zueinander.— In: Die Kultur der Gegenwart, Bd. 3. Leipzig, 1914, Abt. 3, S. 714—731.
109. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1915, 481—484; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 27—28.
110. Bemerkung über die Emission von Spektrallinien.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1915, 909—913.
111. Bemerkung über die Entropiekonstante zweiatomiger Gase.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 418—419.
112. Die Quantenhypothese für Molekülen mit mehreren Freiheitsgraden. Erste und zweite Mitteilungen.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 407—418, 438—451.
113. Eduard Riecke.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1915, 17, 217—218; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 215—216.
114. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Willstätter.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1915, S. 488—489.
115. Über die Energieverteilung in einem System rotierender Dipole. Elster-Geitel-Festschrift. Braunschweig, 1915, S. 313—317.
116. Über Quantenwirkungen in der Elektrodynamik.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1915, 512—519.
117. Bemerkung zur quantentheoretischen Deutung der Rubens — Hettner'schen Spektralmessung.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1916, 18, 168—172.
118. Die physikalische Struktur des Phasenraumes.— Ann. Phys., 1916, 50, 385—418.
119. Einführung in die theoretische Physik. I. Einführung in die allgemeine Mechanik. Leipzig (3 Aufl., Leipzig, 1921, IV (4), 226 S.).
120. Über die absolute Entropie einatomiger Körper.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1916, 653—667.
121. Ansprache gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Jahrestages König Friedrich II.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1917, S. 35—40.
122. Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1917, 324—341.
123. Zur Theorie des Rotationsspektrums. Vorläufige Mitteilung.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 19, S. 43—47.
124. Zur Theorie des Rotationsspektrums. Erste Mitteilung.— Ann. Phys., 1917, 52, 491—505.
125. Zur Theorie des Rotationsspektrums. Zweite Mitteilung.— Ann. Phys., 1917, 53, 241—256.
126. Erwiderung auf die Ansprachen am 26 April 1918 in der Dtsch. phys. Ges. zu M. Plancks 60 Geburtstag. Berlin, 1918, S. 31—36; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 109—114.
127. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisel.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1918, 1166—1174.
128. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1919, 547—551; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 29—31.
129. Das Wesen des Lichts. Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft am 28 Oktober 1919.— Naturwissenschaften, 1919, 7, 903—909; [отд. оттиск] Berlin, 1920, 22 S.
130. Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs, nach dem Bohr-Debyeschen Modell.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1919, 914—931.

131. Einführung in die theoretische Physik. 2. Einführung in die Mechanik deformierbarer Körper. Leipzig, 1919 (2 Aufl. Leipzig, 1922, 194 S).
132. Erwiderung auf die Antrittsrede des Herrn G. Müller.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1919, 558—559.
133. Erwiderung auf die Antrittsrede der HH. Schmidt und Carathéodory.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1919, 568—570; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 32—34.
134. Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie. Nobel-Vortrag, gehalten vor der Schwedischen Akademie der Wiss. zu Stockholm am 2 Juni 1920. Leipzig, 1920 (2 Aufl. 1922, 32 S); in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 86—99; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 68—86.
135. Absolute Entropie und chemische Konstante.— Ann. Phys., 1921, 66, 365—372.
136. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn von Laue.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1921, S. 479—480; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 37—39.
137. H. Poincaré und die Quantentheorie.— Acta math., 1921, 38, 387—397.
138. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1922, LXXV—LXXVII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 41—48.
139. Einführung in die theoretische Physik. 3. Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Leipzig, 1922, IV, 2, 208 S. (2 Aufl., 1928).
140. Eröffnungsrede zur Hundertjahrfeier in Leipzig.— Verhandl. Ges. Dtsch. Naturforsch. und Ärzte, 1922, 87, 1—9.
141. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Schur.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1922, LXXXI—LXXXII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 51—52.
142. Physikalische Rundblicke. Gesammelte Reden und Aufsätze. Leipzig, 1922, 168 S.
143. Über die freie Energie von Gasmolekülen mit beliebiger Geschwindigkeitsverteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1922, 63—70.
144. Die Ableitung des Strahlungsgesetzes. 7. Abhandlungen an der Gebiete der elektromagnetischen Strahlungstheorie. Leipzig, 1923, 95 S.
145. Die Bohrsche Atomtheorie.— Naturwissenschaften, 1923, 11, 535—537; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 225—232.
146. Die Energieschwankungen bei der Superposition periodischer Schwingungen. Bemerkung zur Quantenstatistik der Energieschwankungen.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, phys.-math. Kl., 1923, 350—358.
147. Erwiderung auf die Antrittsrede der HH. Ludendorff, Guthnick und Johnsen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1923, XCI—XCII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 64—66, cm. № 235.
148. Gedächtnisrede auf Heinrich Rubens.— Sitzungsber. Akad. Wiss., Berlin, 1923, S. CVVIII—CXIII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 66—76; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 218—224.
149. Kausalgesetz und Willensfreiheit. Öffentlicher Vortrag, gehalten in der Akademie der Wissenschaften am 17 Februar 1923. Berlin, 1923, 52 S; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 87—127.
150. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Jahrestages König Friedrichs II.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1924, S. XVII—XIX; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 75—80.
151. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Bieberbach.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1924, XCI—XCII.
152. Über die Natur der Wärmestrahlung.— Ann. Phys., 1924, 73, 272—288.
153. Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells.— Ann. Phys., 1924, 75, 673—684.
154. A survey of physics. A collection of lectures and essays. London, 1925.

155. Eine neue statistische Definition der Entropie.— Z. Phys., 1925, 35, 155—169.
156. Erwiderung auf die Antrittsrede der HH. Hahn und Bodenstein.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1925, XCII—XCIII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 86—88.
157. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Paschen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1925, CIV—CV; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 91—92.
158. Über die statistische Entropiedefinition.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1925, 442—451.
159. Vom Relativen zum Absoluten. Leipzig, 1925, 24 S; Naturwissenschaften, 1925, 13, 52—59; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 128—146.
160. Zur Frage der Quantelung einatomiger Gase.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1925, 49—57.
161. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1926, LXXXV—XC; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 92—101.
162. Erwiderung auf die Antrittsreden der HH. Wagner und Stumpf.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1926, XCVIII—XCIX; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 106—107.
163. Physikalische Gesetzlichkeit im Lichte neuerer Forschung. Leipzig, 1926, 48 S; Naturwissenschaften, 14, 249—264; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 156—178.
164. Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1926, 453—463.
165. Dankworte bei Verleihung der Lorentz-Medaille am 28 Mai 1927.— Versl. Koninkl. nederl. Akad. wet., afd. natuurkunde, 1927, 532—538.
166. Die physikalische Realität der Lichtquanten. Mitt. an das Franklin-Institut in Philadelphia, vorgelegt am 18 Mai 1927.— J. Frankl. Inst., 1927, 204, 13—18; Naturwissenschaften, 15, 529—531.
167. Einführung in die theoretische Physik. 4. Einführung in die theoretische Optik. Bd. VIII. Leipzig, 1927, 184 S. (2 Aufl. 1931).
168. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. von Ficker.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1927, XXIX—LXXX; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 112—115.
169. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Jahrestages König Friedrichs II.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1928, XVII—XXIII.
170. Hendrik Antoon Lorentz. Gedächtnisrede, gehalten in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 29 Juni 1928.— Naturwissenschaften, 1928, 16, 549—555; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 233—248.
171. Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1928, 285—288.
172. Über die Abhandlungen zur Wellenmechanik von Erwin Schrödinger.— Deutsche Literaturzeitung, N. F., 1928, № 5, 59—62.
173. Aus der neuen Physik. Vortrag, gehalten in der öffentlichen Kundgebung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Dresden am 2 Dezember 1928.— Dtsch. Forschung, 1929, 7, 5—11; Z. Vereines. Dtsch. Ingr., 1929, 73, 353—355; Z. angew. Chem., 1929, 42, 84; Aus Nature und Museum. Ber. Senckenberg. naturforsch. Ges., 1929, 59, 105—107.
174. Das Weltbild der neuen Physik. Gastvortrag, gehalten am 12 März 1929 in Wien.— Monatschr. Math. und Phys., 1929, 36, 387—410. (10 Aufl. Leipzig, 1947, 48 S.; 12 Aufl., 1953, 46 S.); in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 179—200.
175. Erwiderung auf die Antrittsrede des Hrn. Schrödinger.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1929, CII—CIV; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 120—124.
176. Max von Laue zum 9 Oktober 1929.— Naturwissenschaften. 1929, 17, 787—

- 788; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 249—252.
177. Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen. Zweite Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1929, 9—11.
178. Zwanzig Jahre Arbeit am physikalischen Weltbild. Vortrag, gehalten am 18 Februar 1929 an der Universität Leiden.— Physica, 1929, 9, 193—222.
179. Erinnerungen an Anna von Helmholtz. «Vom Schreibtisch und aus der Werkstatt».— Velhagen und Klasing's Monatshefte, 1929/1930, 44, H. 2, 37—39.
180. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1930, LXXI—LXXXIV; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 129—134.
181. Dem Andenken an W. Wien.— In: Wilhelm Wien. Aus dem Leben und Werken eines Physikers. Leipzig, 1930, S. 139—141; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 253—256.
182. Einführung in die theoretische Physik. 5. Einführung in die Theorie der Wärme. Leipzig, 1930, VI, (2), 251 S.
183. Theoretische Physik. Schmidt-Ott-Festschrift. Aus 50 Jahren deutscher Wissenschaft. Berlin, 1930, S. 300—309.
184. Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1930, 367—373.
185. Wissenschaft und Glaube.— Berliner Tageblatt, № 607, 25 Dezember, 1930; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 219—222.
186. Positivismus und reale Außenwelt. Vortrag, gehalten am 12 November 1930 in der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft, Leipzig, 1931; на датск. яз.: Fysisk Tidsskr., 1931, 28, 161—181; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1933, S. 208—232.
187. Tätigkeitsbericht der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft. (April 1930 bis Ende März 1931.) (Zusammen mit von Cranach.) Allg. Bericht.— Naturwissenschaften, 1931, 19, 531—560.
188. James Clerk Maxwell in seiner Bedeutung für die theoretische Physik in Deutschland.— Naturwissenschaften, 1931, 19, 889—894; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 257—270.
189. Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte. Zweite Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1931, 113—122.
190. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Jahrestages König Friedrichs II.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1932, XXI—XXVIII; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 135—145.
191. Der Kausalbegriff in der Physik. Leipzig, 1932, 23 S. (4 Aufl., 1948; 5 Aufl., 1952; 6 Aufl., 1953, 22 S.); Proc. Phys. Soc., 1932, 44, 529—539; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 223—242; Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin. 1932, 16, 18—19 (в сокращ. изложении).
192. Die Kausalität in Naturgeschehen.— Scientia, 1933, 53, 154—164.
193. Geleitwort zu: «Der Geist meistert den Stoff».— 1933, H. 6. Berlin, VDI-Verlag.
194. Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte. Dritte Mitteilung.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1933, 326—368.
195. Ursprung und Auswirkung wissenschaftlicher Ideen. Vorgetragen in der Sitzung des Vorstandes und des Wiss. Beirates des Vereins Deutscher Ingenieure am 17 Februar 1933 in Berlin.— Z. Vereines Dtsh. Ingr., 1933, 77, 185—190; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis, 1944, S. 243—257; Österr. Chemikerztg, N. F., 1933, № 36, 54; Die Volksschule, 1934, № 102.
196. Wege zur physikalischen Erkenntnis, Reden und Vorträge. Leipzig, 1933, IV + 280 S. (4 Aufl., 1944, VIII + 367 S.)
197. Where is science going? With a preface by Albert Einstein. Transl. and ed.

- by James Murphy. London, 1933, 224 p.
198. Das Prinzip von Le Chatelier und Braun.— Ann. Phys., (5), 1934, 19, 759—768; 20, 196.
 199. Geleitwort zu: Ernst Zimmer, «Umsturz im Weltbild der Physik». München, 1934 (2 Aufl., 1935); in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 271—272.
 200. Tätigkeitsbericht der Kaiser — Wilhelm — Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (April 1933 bis Ende März 1934). Allg. Bericht.— Naturwissenschaften, 1934, 22, 339—375.
 201. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Leibnizischen Jahrestages.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1935, S. CI—CVI; in: Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. 1948, S. 147—154.
 202. Bemerkungen über Quantitätsparameter, Intensitätsparameter und stabiles Gleichgewicht.— Physika, 1935, 11, 1029—1032.
 203. Die Physik im Kampf um die Weltanschauung. Vortrag, gehalten am 6 März 1935 im Harnack-Haus, Berlin — Dahlem. Leipzig, 1935, 32 S. (5 Aufl., 1948, 30 S.; 7 Aufl., 1953, 29 S.); in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 258—273.
 204. Dr. h. c. Arthur Meiner zum 70. Geburtstage. (Zusammen mit E. Grüneisen).— Ann. Phys., 1935, 23, 197.
 205. Persönliche Erinnerungen. Vortrag, gehalten in der Festsitzung zur Feier des 90. Jahrestages der physikalischen Gesellschaft zu Berlin.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1935, 16, 11—16.
 206. Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl., 1935, 147—149; Z. Phys., 1935, 94, 469—479.
 207. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten.— Z. Phys., 1935, 93, 696—697.
 208. Das Wesen der Willensfreiheit. Leipzig, 1936, 30 S. (6 Aufl., 1952, 31 S.); in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 274—290.
 209. The philosophy of physics. Transl. by W. H. Johnston. London, 1936, 118 p.
 210. Ansprache, gehalten in der öffentlichen Sitzung zur Feier des Jahrestages. König Friedrichs II.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1937, XXI—XXVI.
 211. Erwiderung auf die Antrittsreden der HH. Debye und Geiger.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1937, CXV—CXVI.
 212. Religion und Naturwissenschaft. Vortrag, gehalten im Mai 1937. Leipzig, 1937 (10 Aufl., 1947, 30 S.; 13 Aufl., 1955, 29 S.); in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 291—306.
 213. Zum 25-jährigen Jubiläum der Entdeckung von W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue.— Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1937, 18, 77—80; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 273—278.
 214. Arnold Sommerfeld zum siebenzigsten Geburtstag.— Naturwissenschaften, 1938, 26, 777—779; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 279—284.
 215. Determinismus oder Indeterminismus? Vortrag. Leipzig (3 Aufl., 1952, 30 S.); Europ. Rev., 1938, 14, 958—972; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 307—322.
 216. Erwiderung auf die Antrittsreden der HH. Kraft, Nägel und Vahlen.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1938, S. XCIX—C.
 217. Max von Laue zum 9. Oktober 1939.— Naturwissenschaften, 1939, 27, 665—666; in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 285—288.
 218. Electromagnétisme. Paris, 1939.
 219. Предисловие к кн.: Edgard Dreher, «Geist oder Buchstabe?». Berlin, 1939.
 220. Naturwissenschaft und reale Außenwelt.— Naturwissenschaften, 1940, 28, 778—779.
 221. Versuch einer Synthese zwischen Wellenmechanik und Korpuskularmechanik.— Ann. Phys., 1940, 37, 261—277.
 222. Versuch einer Synthese zwischen Wellenmechanik und Korpuskularmechanik. Nachtrag.— Ann. Phys., 1940, 38, 272—273.

223. Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung. — Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1941, 19, 59.
224. Versuch einer Synthese zwischen Wellenmechanik und Korpuskularmechanik. Zweite Mitteilung. — Ann. Phys., 1941, 40, 481—492.
225. Der Sinn der exakten Wissenschaften. — Deutsche Allg. Zeitung, 1942, 81, N 463; Geist der Zeit., 1942, 20, 566—572; Volk und Welt, 1943, April, S. 9—14.
226. Sinn und Grenzen der exakten Wissenschaft. Vortrag, gehalten im November 1941 in der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zu Berlin. Leipzig, 1942, 33 S. (2 Aufl., 1947, 31 S.; 4 Aufl., 1953, 31 S.); Naturwissenschaften, 1942, 30, 125—133; Europ. Rev., 1942, 18, 75—88; in: M. P l a n c k. Wege zur physikalischen Erkenntnis. 1944, S. 323—339.
227. Warum kann Wissenschaft nicht populär sein? — Das Reich, 1942, № 23. 9.
228. Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums. — Naturwissenschaften, 1943, 31, 153—159.
229. Wissenschaftliche Streitfragen. — Forsch. und Fortschritte, 1945, 21, 2.
230. Gottfried Wilhelm Leibniz zur 300. Wiederkehr seines Geburtstages (1. Juli 1646). — Z. Naturforsch., 1946, 1, 298—300.
231. Persönliche Erinnerungen aus alten Zeiten. — Naturwissenschaften, 1947, 35, 230—235 (3 Aufl., 1955); in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 116—146.
232. Scheinprobleme der Wissenschaft. Vortrag, gehalten in Göttingen am 17. Juni 1946. Leipzig, 1947, 31 S. (3 Aufl., 1953, 29 S.).
233. Erinnerungen. Berlin, 1948, 287 S.
234. Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen. Erinnerungsschrift der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin, Akademie-Verlag. 1948, 204. S.
235. Wissenschaftliche Selbstbibliographie. Mit der von Max von Laue gehaltenen Traueransprache. Leipzig, 1948 (3 Aufl. Leipzig, 1955, 34 S.); in: M. P l a n c k. Erinnerungen. 1948, S. 147—155.
236. Introduction to theoretical physics, v. 1—5. Transl. by H. L. Brose. N. Y., 1949.
237. Scientific autobiography and other papers. Transl. by F. Gaynor. N. Y., 1949, 192 p.
238. Scientific autobiography and other papers; with a memorial address on Max Planck by Max von Laue. Transl. by F. Gaynor. London, 1950, 192 p.
239. Determinismus oder Indeterminismus? 3 Aufl., Leipzig, 1952, 29 S. (4 Aufl., 1953, 29 S.; 5 Aufl., 1955, 29 S.; 6 Aufl., 1958, 29 S.; 7 Aufl., 1965, 29 S.; 8 Aufl., 1967, 29 S.).
240. Der Kausalbegriff in der Physik. 5 Aufl., Leipzig, 1952, 22 S. (6 Aufl., 1953, 22 S.; 7 Aufl., 1955, 22 S.; 8 Aufl., 1958, 22 S.; 9 Aufl., 1965, 22 S.; 10 Aufl., 1967, 22 S.).
241. Die Physik im Kampf um die Weltanschauung. 6 Aufl., Leipzig, 1952, 29 S. (7 Aufl., 1953, 29 S.; 8 Aufl., 1955, 29 S.; 9 Aufl., 1958, 29 S.; 10 Aufl., 1965, 29 S.; 11 Aufl., 1967, 29 S.).
242. Religion und Naturwissenschaft. 11 Aufl., Leipzig, 1952, 29 S. (12 Aufl., 1953, 29 S.; 13 Aufl., 1955, 29 S.; 14 Aufl., 1958, 29 S.; 15 Aufl., 1965, 29 S.).
243. Scheinprobleme der Wissenschaft. 2 Aufl., Leipzig, 1952, 29 S. (3 Aufl., 1953, 29 S.; 4 Aufl., 1955, 29 S.; 5 Aufl., 1958, 29 S.; 6 Aufl., 1965, 29 S.; 7 Aufl., 1967, 29 S.).
244. Sinn und Grenzen der exakten Wissenschaft. 3 Aufl., Leipzig, 1952, 31 S. (4 Aufl., 1953, 31 S.; 5 Aufl., 1955, 31 S.; 6 Aufl., 1958, 31 S.; 7 Aufl., 1965, 31 S.; 8 Aufl., 1967, 31 S.).
245. Das Weltbild der neuen Physik. 11 Aufl., Leipzig, 1952, 46 S. (12 Aufl., 1953, 46 S.; 13 Aufl., 1955, 46 S.; 14 Aufl., 1958, 46 S.; 15 Aufl., 1965, 46 S.; 16 Aufl., 1967, 46 S.).
246. Vom Wesen der Willensfreiheit. 6 Aufl., Leipzig, 1952, 30 S. (7 Aufl., 1953, 30 S.; 8 Aufl., 1955, 30 S.; 9 Aufl., 1958, 30 S.; 10 Aufl., 1965, 30 S.; 11 Aufl., 1967, 30 S.).
247. Voresungen über Thermodynamik. 10 Aufl., Berlin, 1954, 306 S. (11 Aufl., 1964, 343 S.).
248. Wissenschaftliche Selbstbiographie. Mit der von Max von Laue gehaltenen Traueransprache. 3 Aufl., Leipzig,

- 1955, 33 S. (4 Aufl., 1967, 34 S.; 5 Aufl., 1970, 24 S.).
249. Aus der wissenschaftlichen Selbstbiographie.— Phys. Bl., 1958, 14, № 4. 145—152.
250. Lebenslauf bis 1920.— Phys. Bl., 1958, 14, № 5, 224—225.
251. Physikalische Abhandlungen und Vorträge, Bd. 1—3. Braunschweig, 1958.
252. The new science. Three complete works: Where is science going? The universe in the light of modern physics. The philosophy of physics. London—N. Y., 1959, 328 p.
253. The theory of heat radiation. Authorised transl. by M. Masius. N. Y., 1959, 224 p.
254. Autobiographie scientifique et derniers écrits. Introduction, trad. et notes d'A. George. Paris, 1960, 220 p.
255. A survey of physical theory. Transl. by R. Jones and D. H. Williams. N. Y., 1960, 117 p.
256. L'image du monde dans la physique moderne. Trad. Paris, 1963, 156 p.
257. The philosophy of physics. Transl. by W. N. Johnston. N. Y., 1963, 128 p.
258. Válogatott tanulmányok. Budapest 1965, 213 old.
259. Vorträge und Erinnerungen. 6 Aufl., Darmstadt, 1965, 380 S.
260. Theorie der Wärmestrahlung. Vorlesungen. Mit einem Geleitwort von H. Falkenhagen. 6 Aufl., Leipzig, 1966, 221 S.
261. Letters on wave mechanics: Schrödinger, Planck, Einstein, Lorentz. Ed. by K. Przibram. Transl. and with an introd. by M. J. Klein. N. Y., 1967, 75 p.
262. Scientific autobiography and other papers. With a memorial address on Max Planck by M. von. Laue. Transl. from german by F. Gaynor. N. Y., 1968, 192 p.
263. Jedność fizycznego obrazu świata. Wybor pism filozoficznych. Tłum. z niem. Warszawa, 1970, 273 S.
264. Original papers in quantum physics. Annot. by H. Kangro. Transl. by D. Haar and S. G. Brush. London — N. Y., 1972, 60 p. (Classic papers in physics, v. I).

II

ЛИТЕРАТУРА О МАКСЕ ПЛАНКЕ И ЕГО ТРУДАХ

- Гельхус Н. А.* Лекции по теории динамики Макса Планка.— Научное обозрение. СПб., 1900, № 6, стр. 1158.
- Sommerfeld A.* Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik.— Phys. Z., 1911, 24, 1062.
- Gerhard K.* Zur kontroverse Planck — Mach — Vierteljahrsschrift für wissenschaftliche Philosophie und Soziologie. Leipzig, 1912, N. F. XI, 19—68.
- Einstein A.* Max Planck als Forscher.— Naturwissenschaften.— 1913, 45, 1077—1079.
- Epstein P. S.* Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren.— Naturwissenschaften, 1918, 6, S. 230—253.
- Laue M.* Thermodynamik und Kohärenz.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 207—213.
- Nernst W.* Quantentheorie und neuer Wärmesatz.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 206—207.
- Beiche T.* Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 213—230.
- Smoluchowski M.* Über den Begriff des Zufalls und den Ursprung der Wahrscheinlichkeitsgesetze in der Physik.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 253—263.
- Sommerfeld A.* Max Planck zum sechzigsten Geburtstage.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 195—199.
- Warburg E.* Über Plancks Verdienste um die Experimentalphysik.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 202—203.
- Wien W.* Die Entwicklung von Max Plancks Strahlungstheorie.— Naturwissenschaften, 1918, 6, 203—206.
- Zu Max Plancks sechzigstem Geburtstag Ansprachen, gehalten am 26 April 1918 in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von E. Warburg, M.

- v. Laue, A. Sommerfeld und A. Einstein, nebst einer Erwiderung von M. Planck. Karlsruhe, 1918, 36 S.
- Планк А. Последние мысли. Пер. А. И. Стожарова под ред. А. П. Афанасьева. Пг., 1923, стр. 87—101.
- Хвольсон О. Д. Характеристика развития физики за последние 50 лет. Л., 1924, стр. 157—162.
- Lorenz G. A. Max Planck und die Quantentheorie.— *Naturwissenschaften*, 1925, 13, 1077—1082.
- Блох М. А. Макс Планк (к 25-летию юбилею гипотезы квант).— *Природа*, 1926, № 3—4, 3—10.
- Лоренц Г. А. Макс Планк и теория квантов.— *Усп. физ. наук*, 1926, 6, вып. 2, 81—92.
- Василов С. И. [Отзыв о работе М. Планка «Введение в теоретическую оптику»].— *Усп. физ. наук*, 1927, 7, вып. 6, 302—303.
- Гамм И. [Отзыв о работе М. Планка «Введение в общую механику»].— *Усп. физ. наук*, 1927, 7, вып. 3—4, 302—303.
- Adresse an Hrn Max Planck zum fünfzigjährigen Doktorjubiläum. Am 28 Juni 1920.— In: *Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen*. 1948, S. 125—127.
- Бухгольц Н. [Отзыв о работе М. Планка «Введение в механику деформируемых тел»].— *Усп. физ. наук*, 1929, 9, вып. 5, 701—702.
- Гордин Д. Е. Макс Лауэ.— *Мироведение*, 1929, 19, вып. 1 (72), 67—68. Сост. по статье М. Планка, см. № 176.
- Горнштейн Т. Н. Последнее выступление Планка.— *Человек и природа*, 1930, § 7, 8—14.
- Максимов А. А. Планк и его борьба с физическим идеализмом.— *Под знаменем марксизма*, 1930, № 1, 165—172.
- Шпольский Э. Отзыв о работе М. Планка «Введение в теорию теплоты».— *Усп. физ. наук*, 1930, 10, вып. 5—6, 792—793.
- Ferguson A. Prof. Planck and the principle of causality in physics.— *Nature*, 1932, 130, July 45—48.
- Murphy J. Max Planck. A biographical sketch.— In: *M. Planck. Where is science going?* 1933, p. 15—29, см. № 197.
- Wright C. J. Where is science going? — London, *Quarterly and Holborn Rev.*, 1934, 159, April, 156—166.
- Grew H. The rise of modern physics. London, 1935, 372—373.
- Castelnuovo G. Les vues philosophiques d'un grand physicien.— *Scientia*, 1936, 59, 40—43.
- Mundlak M. The consequences of philosophie. A reply to Planck and Einstein. A philosophic attempt to mediate of the metaphysical hypothesis. London, 1936, VIII, 86 p.
- Sommerfeld A. Wege zur physikalischen Erkenntnis.— *Scientia*, 1936, 59, April, 181—187; на франц. яз.: *ibid.*, Supplement, p. 77—82.
- Erikson R. W. Planck's concept of causality.— *J. Philos.*, 1938, 35, № 8, 208—211.
- Hartmann H. Max Planck als Mensch und Denker. Leipzig, 1938, 29 S. (2 Aufl., 1948, 39 S.).
- Max Planck.— *Nature*, 141, April, 720.
- Kemble E. C. The eightieth birthday of Max Planck.— *Science*, 1938, New series, 87, № 2260, April, 360—361.
- Progress in physics; Tributes to Max Planck.— *Nature*, 1938, 141, May 981—982.
- Суворов С. Г. Книга Планка в борьбе за закон сохранения и превращения энергии.— В кн.: *М. Планк. Принцип сохранения энергии*. М.— Л., 1938, стр. VII—LII.
- Dingler H. Max Planck und die Begründung der sogenannten modernen theoretischen Physik. Berlin, 1939, 32 S.
- Dratava A. Planckova filosofie. Praha, 1939, Císlo, 169.
- Adresse an Hrn Max Planck zum sechzigjährigen Doktorjubiläum am 28 Juni 1939.— *Jahrb. Dtsch. Akad. Wiss.* Berlin, 1940, S. 202—204.
- Laue M. Max Planck zum 50 jährigen Jubiläum als Mitglied der preussischen Akademie der Wissenschaften.— *Naturwissenschaften*, 1944, 32, 164.
- Heisenberg W. Das Planck'sche Wirkungsquantum. Berlin.
- Max Planck e la epistemologia.— В кн.: *M. G i u a. Storia delle scienze ed epistemologia*. Torino, 1945, p. 212—273.
- Портрет Макса Планка с краткой харак-

- теристикой его деятельности.— *Discovery*, 1946, 7, October, 297.
- Szlaza J.* Determinizm i indeterminizm w świetle poglądów Plancka.— *Myśl współczesna*, Łódź, 1946, № 2, 231—246.
- Death of Planck.— *Discovery*, 1947, 8, November, 351.
- Grüneisen E., Möglich F., Meiner A.* Max Planck.— *Ann. Phys.* (6), 1947, 1, 317.
- Gunter J.* Max Planck und die Philosophie. *Mercur*, 1947, H. 3, 456—460.
- Heisenberg W.* Max Planck.— *Cöttinger Universitäts-Ztg*, 1947, № 10, 6.
- Hund F.* Max Planck und die Entdeckung des Wirkungsquantum.— *Forschungen und Fortschritte*, Berlin, 1947, H. 19/21, 193—195.
- Laue M.* Max Planck.— *Phys. Bl.*, 1947, 3, № 8, 249—252.
- Max Planck.— *Naturwissenschaften*, 1947, 34, 1.
- Max Planck.— *Illustr. London News*, 1947, 11 October.
- Wolf W.* Sinn und Grenzen der exakten Wissenschaft. Zum Tod von Professor Max Planck.— *Die Nation*. München, 1947, № 9, 25—28.
- Andrade E. N. da Costa.* Max Planck.— *Nature*, 1948, 161, February, 248.
- Andrade E. N. da Costa* Max Planck memorial ceremony at Göttingen.— *Nature*, 1948, 161, May 751—752.
- Battig A.* Max Planck y el nacimiento de la física cuántica. Consideraciones generales.— *Universidad nacional de Tucuman, Publicacion* № 453. Instituto de física, № 23, Tucuman (Rep. Argentina), 1948, p. 21—44.
- Flint N. T.* [Некролог М. Планка.] — *Nature*, 1948, 161, January, 13—15.
- Grüneisen E., Möglich F., Meine A.* Max Planck in memoriam.— *Ann. Phys.* (6), 1948, 3, 1.
- Hartmann H.* Max Planck als Mensch und Denker. Leipzig, 1948, 126 S., mit 1 Portr.; *Plinius Bücher. Leben und Lehre grosser Forscher*, Bd. 1, 1953, 255 S.
- Honl H.* Max Planck und die Physik. Freiburg, 1948, 30 S.
- Käuffeldt A.* Noch einmal Planck.— *Einheit*, 1948, № 10, 980—982.
- Kropp G.* Max Planck als Philosoph.— *Philosophische Verantwortung in der Physik*. Berlin und Hannover, 1948, S. 9—29.
- Kumleben G.* Zur Bedeutung der Arbeiten Max Plancks.— *Umschau*, 1948, H. 1, 105—108.
- Lammert B.* Newton und Planck — zwei Epochen der Physik.— *Blick in die Wissenschaft*, Berlin, 1948, № 7, 295—297.
- Laue M.* Max Planck.— *Naturwissenschaften*, 1948, 35, H. 1, 1—7.
- Max Planck.— *Isis*, 1948, 38, parts 3 and 4, 246—247.
- Max Planck zu Gedächtnis.— *Phys. Bl.*, 1948, 4, № 4, 133—179.
- Moock W.* In memoriam Max Planck. — *Neues Abendland*. Augsburg, 1948, № 2, 50—52.
- Partington J. R.* Prof. Max Planck.— *Nature*, 1948, 161, January, 47—48.
- Schäfer K.* Max Planck.— *Z. Elektrochem.*, 1948, 51, № 1, 3—5.
- Scholz H.* In memoriam Max Planck.— *Frankfurter Hefte*, 1948, N 2, 146—160.
- Sommerfeld A.* Max Planck zum Gedenken. Gedächtnisfeier der Physikalischen Gesellschaft in Württemberg — Baden zu Heidenheim am 15 November 1947.— *Ann. Phys.* (6), 1948, 3, 3—6.
- The Royal Society.— *Ann. Phys.*, 1948, 3, 2. (Соболезнование Королевского общества по поводу смерти Макса Планка.)
- Würchmidt J.* Pensamientos de Planck.— *Universidad nacional de Tucuman. Publicacion* № 453. Instituto de física, № 23, Tucuman (Rep. Argentina), 1948, p. 9—19.
- Hund F.* Wirkungsquantum und Naturbeschreibung. Vorträge gehalten in der Gedenkfeier für Max Planck am Leibniztage, den 1 Juli 1948.— *Vorträge und Schriften*, H. 35. Berlin, 1949, 18 S.
- Wilson W.* Max Planck.— *Proc. Phys. Soc.*, sect. A, 1949, 62, pt. 12, 835—838; sect. B, 864—867.
- Wilson W.* Max Planck and the Berlin Academy.— *Nature*, 1949, 164, July, 83—84.
- Jordan P.* Das Plancksche Wirkungsquantum.— *Beiträge zum neuzeitlichen Weltbild der Physik*. Berlin, 1950, S. 5—18.
- Laue M.* Nachruf auf Max Planck.— *Jahrb.*

- Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, 1946—1949. Berlin, 1950, S. 217—220.
- Rowland J. Max Planck's philosophy.—Freethinker, London, 1950, 70, № 34 331.
- Kropp G. Die philosophischen Gedanken Max Plancks.—Z. philos. Forsch., 1952, VI, H. 3, 434—458.
- Planck Max.—Lexikon der Physik, Bd. 2., Stuttgart, 1952, S. 978—979.
- Tönnies H. A. Max Planck und die moderne Physik.—Aufbau, 1952, H. 10, S. 889—892.
- Whittaker E. A history of the aether and electricity. London—N. Y., 1953, p. 44, 48, 51—54, 68, 69, 78—86, 88, 103, 104, 118, 151, 152, 201, 263.
- Планк (Planck) Макс.—Большая Советская Энциклопедия. Изд. 2-е, 1955, т. 33, стр. 176—178.
- Schneider E. Von Röntgen zu Einstein, von Planck zu Heisenberg, Nobelpreisträger der Physik und ihre Entdeckungen. Berlin—München, 1955, S. 85—93.
- Heathcote Niels Hugh de Vaudrey. Nobel prize winners in physics. 1901—1950. With a foreword by prof. Herbert Dingle. N. Y., 1955, p. 151—166, 101, 118—120, 186—188, 214, 238, 239, 290—292, 313, 357, 358.
- Andrade E. N. da Costa. An approach to modern physics London, 1956, p. 111, 114, 115, 214, 217, 224.
- Борн М. Альберт Эйнштейн и световые кванты.—Усп. физ. наук, 1956, 59, вып. 1, 121—127.
- Лауэ М. История физики. Пер. с нем. Т. Н. Горштейн. Под ред. и со статьей И. В. Кузнецова. М., 1956, стр. 26, 27, 99, 104, 110—112, 117, 111, 149, 150, 152, 155, 156, 160, 162, 171—182, 187, 189, 200, 227.
- Эйнштейн А. Творческая автобиография.—Усп. физ. наук, 1956, 59, вып. 1, 84—90.
- Vogel H. Die Stellung Max Planck's und Albert Einstein zur Religion.—Dtsch. Z. Philos., 1958, II. 5—6, 584—604.
- Hermack F. Max Planck à l'occasion du 10-me anniversaire de sa mort.—La Pensée. Revue du rationalisme moderne, Paris, 1957 (Nouvelle série), № 76, november-décembre, 69—75.
- Klohr O. Max Planck. Naturwissenschaft-Religion.—Wiss. Z. Martin-Luther Univ. Halle-Wittenberg, Math.-naturwiss. Reihe, 1957, H. 2, 293—300.
- Max Planck. Zum 10 Todestag des Schöpfers der Quantentheorie.—Wissenschaft und Fortschritte. Berlin, 1957, H. 9, 305—308.
- Andrade C. Planck. (An appreciation).—New Scientist, 1958, 3, N 74, 14—17.
- Broda E. Max Planck.—Weg und Ziel., 1958, N 4, 399—402.
- 10 Jahre Max Planck-Gesellschaft.—Phys. Bl., 14, 1958, № 4, 168—170.
- Hartmann H. M. Planck und die Probleme des Atomzeitalters.—Schweiz. Rundschau, 1958, H. 1. 20—26.
- Heisenberg W. Die Plancksche Entdeckung und die philosophische Grundfragen der Atomlehre.—Naturwissenschaften, 1958, 45, 227—233.
- Karpiński W. Max Planck.—Problemý, 1958, № 4, 245—251.
- Кузнецов И. В. Макс Планк и его борьба за научное мировоззрение в естествознании.—Вопр. философии, 1958, вып. 5, 88—101.
- Laue M. Zu Max Plancks 100. Geburtstage.—Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 10, 221—226.
- Лауэ М. Памяти Маркса Планка.—Усп. физ. наук, 1958, 64, вып. 4. 639—640. Пер. с нем. речи М. Лауэ, произнесенной 7 октября 1947 г. в Геттингене.
- Max Planck (1858—1947).—Discovery, 1958, 19, № 4, 133—134.
- Montagnano M. Nel centenario della nascita del grande fisico Planck e i «quanti».—Calendario del popolo, 1958, № 163, 2903.
- Westphal H. W. Max Planck als Mensch.—Naturwissenschaften, 45, 234—236.
- Zweiling K. Der dialektische Materialismus — die einzig wissenschaftliche Grundlage für die Befreiung der Wissenschaft. Zum 100 Geburtstag von M. Planck. am 23 April 1958.—Einheit, 1958, № 4, 503—519.
- Герц Г. Основатель квантовой теории (к столетию со дня рождения Макса Планка).—Природа, 1958, № 6, 76—80; в сб.: Макс Планк. 1858—1958. М., 1958, стр. 134—142.
- Горштейн Т. Н. Макс Планк и позитивизм.—Науч. докл. высш. школы, сер. философские науки, 1958, № 4, 145—156.

- Горништейн Т. Н., Григорьян А. Т.* Макс Планк. К столетию со дня рождения.— Вестн. истории мировой культуры, 1958, № 2, 114—122.
- Зюков П. И.* Научные связи М. Планка и Б. Б. Голицына (1889—1895 гг.).— Вестн. Моск. ун-та, сер. математики, механики, астрономии, физики, химии, 1958, № 5, 83—90.
- Иваненко Д. Д.* Планковские торжества в Берлине и Лейпциге.— Усп. физ. наук, 1958, 66, вып. 3, 523—534.
- Иоффе А. Ф.* Макс Планк (воспоминания).— В сб.: Макс Планк. 1858—1958. М., 1958, стр. 89—93.
- Капустинский А. Ф.* Макс Планк как термодинамик и физико-химик.— Там же, стр. 109—125.
- Кузнецов И. В.* Макс Планк и его борьба за научное мировоззрение в естествознании.— Вопросы философии, 1958, вып. 5, 88—101.
- Ландау Л. Д.* Теория квант от Макса Планка до наших дней.— В сб.: Макс Планк. 1858—1958. М., 1958, стр. 94—108.
- Лауэ М.* Дело жизни Макса Планка.— Там же, стр. 126—131.
- Лауэ М.* Памяти Макса Планка.— Там же, стр. 132—133; Усп. физ. наук, 1958, 64, вып. 4, 639—640.
- Лауэ М.* Дело жизни Макса Планка.— В сб.: Вопросы истории естествознания и техники, вып. 6. М., 1958, стр. 52—55.
- Макс Планк. 1858—1958. Сборник к столетию со дня рождения Макса Планка. Под ред. А. Ф. Иоффе и А. Т. Григорьяна. М., Изд-во АН СССР, 1958, 276 стр. (АН СССР, Ин-т истории естествознания и техники).
- Полак Л. С.* Квантовая физика от М. Планка до Н. Бора (1900—1913 гг.).— В сб.: Макс Планк. 1858—1958. М., 1958, стр. 143—220.
- Полак Л. С.* Первые шаги квантовой физики.— В сб.: Вопросы истории естествознания и техники, вып. 6. М., 1958, стр. 56—71.
- Старосельская-Никитина О. А., Полак Л. С.* Макс Планк и Первый Сольвеевский конгресс.— В сб.: Макс Планк. 1858—1958. М., 1958, стр. 221—243.
- Степанов Б. И.* 100 лет со дня рождения выдающегося немецкого физика Макса Планка.— Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 8, 119—120. 100 лет со дня рождения Макса Планка.— Вестн. АН СССР, 1958, № 6, 129—131.
- Шпольский Э. В.* Творческий путь М. Планка.— Усп. физ. наук, 1958, 66, вып. 3, 535—542.
- Яворский Б. М.* Макс Планк (к столетию со дня рождения).— Физика в школе, 1958, № 3, 92—96.
- Andrade E. N.* Max Planck: an appreciation.— New Scientist, 1958, 3, № 74, 14—16.
- Aráus J.* Max Planck. 1858—1958.— Bol. Inform. cient. nac., 1958, 9, № 85, 543—550.
- Blankenfeld G.* Max Planck zum hundertsten Geburtstag.— Nachrichten-Technik, 1958, 8, № 4, 145—146.
- Broda E.* Max Planck.— Weg und Ziel, 1958, 16, 399—402.
- Cantoni A.* Max Planck, la vecchia teoria dei quanti e l'equazione per l'energia radiante.— Archimede, 1958, 10, № 2—3, 98—108.
- Давцев А.* Макс Планк (23.IV 1858—4. X 1947).— Природа (София), 1958, 7, № 4, 97—100.
- Flint H. T.* Max Planck (1858—1947).— Nature, 1958, 181, № 4616, 1098—1099.
- Gerlach W.* Max Planck und sein Werk.— Universitas, 1958, 13, № 8, 803—812.
- Hartmann H.* Max Planck im Kampf um seine Grundideen.— Naturwiss. Rundschau, 1958, 11, № 4, 128—131.
- Hartmann H.* Max Planck zum 100. Geburtstag.— Orion, 1958, 13, № 4, 318—322.
- Hartmann H. M.* Planck und die Probleme des Atomzeitalters.— Schweiz. Rundschau, 1958, 58, № 1, 20—26.
- Heisenberg W.* Die Plancksche Entdeckung und die philosophischen Grundfragen der Atomlehre.— Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 10, S. 227—233.
- Herkrath J.* Max Planck. Con motivo del primer centenario de su nacimiento.— Ingenieria y arquitectura, 1958, 12, № 142, 8—10.
- Hess L.* Max Plancks Stellung zur Willensfreiheit.— Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. Reihe, 1957/1958, 7, № 2/3, 141—144.
- Karpiński W.* Max Planck.— Problem, 1958, 14, № 4, 245—251.

- Keres H.* 100 aastat Max Plancki sünnist.— Eesti loodus, 1958, № 3, 168—169.
- Korch H.* Max Planck und seine erkenntnistheoretischen Auffassungen.— Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. Reihe, 1957/1958, 7, № 2/3, 131—140.
- Lamla E.* Zum 100. Geburtstage Max Plancks.— Math. und naturwiss. Unterricht, 1958, 11, № 1, 1—8.
- Laue M.* Zu Max Plancks 100. Geburtstage.— Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 10, S. 221—226.
- Max Planck.— Current Sci., 1958, 27, № 4, 121—122.
- Max Planck (1858—1947).— Discovery, 1958, 19, № 4, 133—134.
- Max Planck. Birth centenary.— Science and Culture, 1958, 24, № 6, 269—271.
- Meitner L.* Max Planck als Mensch.— Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 17, 406—408.
- Mende G.* Max Planck und die Religion.— Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. Reihe, 1957/1958, 7, № 2/3, 145—148.
- Montagnano M.* Nel centenario della nascita del grande fisico Planck e i «quantum».— Calendario del popolo, 1958, 14, № 163, 2903.
- Müller D.* Zum 100. Geburtstage Max Plancks.— Radio und Fernsehen, 1958, 7, № 8, 259—260.
- Pamfil S.* 100 de ani de la nașterea lui Max Karl Planck.— Gazeta matematică și fizică, 1958, ser. B, 9, № 7, 380—385.
- Pannaria F.* Quantum, quanta. Per il centenario della nascita di Planck.— Civiltà macchine, 1958, 6, № 3—4, 45—51.
- Trumpy B.* Max Planck 1858—1947.— Naturen, 1958, 82, № 5, 259—265.
- Unsold A.* Max Planck.— Physik und Historie. Kiel, 1958, 32 S.
- Vogel H.* Das Vermächtnis Max Plancks. Gedanken zu seinem 100. Geburtstag.— Wiss. Z. Univ. Rostock. Math.-naturwiss. Reihe, 1957/1958, 7, № 2, 201—209.
- Weisskopf V. F.* Max Planck — one hundredth birthday celebration.— Physics Today, 1958, 11, № 8, 17—19.
- Westphal W. H.* Max Planck als Mensch.— Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 10, 234—236.
- Wygrzywalski L.* Max Planck i jego teoria kwantów.— Wszechświat, 1958, № 6, 161—163.
- Zweiling K.* Der dialektische Materialismus — die einzig wissenschaftliche Grundlage für die Befreiung der Wissenschaft.— Einheit, 1958, 13, № 4, 503—519.
- Григорьян А. Т.* Основатель квантовой теории. К столетию со дня рождения Макса Планка (1858—1958).— Тр. Ин-та истории естествозн. и техн., 1959, 22, 3—12.
- Полак Л. С., Соловьев Ю. И.* Макс Планк как физико-химик.— Там же, стр. 13—31.
- Falkenhagen H.* Die Elektrolytarbeiten von Max Planck und ihre weitere Entwicklung. Berlin, 1959, 24 S.
- Heisenberg W.* Die Plancksche Entdeckung und die philosophischen Probleme der Atomphysik.— Universitas, 1959, 14, № 2, 135—148.
- Flühauf H.* Max Planck als beständiger Sekretär.— В кн.: Max Planck. Zum Gedenken. Berlin, 1959, S. 1—12.
- Heisenberg W.* Die Plancksche Entdeckung und die philosophischen Grundfragen der Atomlehre.— Ibid, p. 43—61.
- Hertz G.* Die Bedeutung der Planckschen Quantentheorie für die experimentelle Physik.— Ibid., p. 29—41.
- Jánosy L.* Plancks philosophische Ansichten in der Physik. Berlin, 1959, 17 S.
- Jánosy L.* Planck filozófiai nézetei a fizikában.— Magyar tudomány, 1959, 66, szám 7—8, 343—359.
- Laue M.* Zu Max Plancks 100. Geburtstage.— In: Max Planck. Zum Gedenken. Berlin, 1959, S. 13—27.
- Max Planck. Zum Gedenken. Berlin, 1959, 64 S.
- Max Planck-Festschrift 1958. Mit Beiträgen von H. Alfvén, V. A. Ambarzumjan, D. I. Blochinzew [u. a.] Hrsg. von B. Kockel. Berlin, 1959, 421 S.
- Kehnscherper G.* Max Plancks Forderung an Theologie und Kirche. Berlin, 1960, 31 S.
- Marchal A. F.* Max Planck, physicien et penseur.— Industrie, 1960, 14, № 7, 518—521.
- Harig G.* Von Adam Ries bis Max Planck. 25. grosse deutsche Mathematiker und

- Naturwissenschaftler. Leipzig, 1961, 156 S. (2 Aufl. 1962, 155 S.).
- Klein M. J.* Max Planck and the beginnings of the quantum theory.— Arch. Exact. Sci., 1962, 1, № 5, 459—479.
- Макс Планк и философия. Сборник. Пер. с нем. М., ИЛ, 1963, 63 стр.
- Garrett A. B.* Quantum theory: Max Planck.— J. Chem. Educat., 1963, 40, № 5, 262—263.
- Hartmann H.* Max Planck als Mensch und Denker. Ungekürzte Ausg. Frankfurt a. M.— Berlin, 1964, 173 S.
- Кляус Е. М.* Макс Планк.— В кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., 1966, стр. 246—264.
- Кузнецов Б. Г.* Макс Планк и переход от классической физики к квантовой.— Там же, стр. 233—245.
- Klein M. J.* Thermodynamics and quanta in Planck's work.— Physics Today, 1966, 19, № 11, 23—28, 30—32.
- Клейн М. Дж.* Макс Планк и начало квантовой теории.— Усп. физ. наук, 1967, 92, вып. 4, 679—700.
- Elek T.* Zur Geschichte der Beziehungen zwischen Physik und Philosophie. Die philosophische Diskussion zwischen Ernst Mach, Max Planck und Albert Einstein zu Beginn des 20. Jahrhunderts.— Periodica polytechnica.— Electr. Engng, 1967, 11, № 1—2, 135—157.
- Kretzschmar H.* Max Planck als Philosoph. München—Basel, 1967, 115 S.
- Unsöld A.* Max Planck, seine Zeit und unsere Zeit. Gedanken zur Max-Planck-Ausstellung in Hamburg und Kiel.— Phys. Bl., 1967, 23, № 9, 405—408.
- Shepherd W.* Heroes of science. N. Y., 1970, p. 135—136.
- Györgyi G.* Max Planck magyarországon.— Fiz. szemle, 1972, 22, szám 10, 307—312.
- Acloque P.* Préhistoire de la loi du rayonnement de Planck.— Rev. histoire sci., 1973, 6, № 2, 153—157.

III

ТРУДЫ МАКСА ПЛАНКА, ИЗДАННЫЕ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ *

1. **Лекции по термодинамике Макса Планка, профессора теоретической физики при Берлинском университете.** Пер. с нем. В. А. Кашерининовой. Под ред. И. И. Боргмана. СПб., 1900, 234 стр.; то же под заглавием «Термодинамика». Пер. с нем. А. Н. Фрумкина. М.—Л., Госиздат, 1925, 310 стр.; выдержки из лекций М. Планка по термодинамике под заглавием «Макс Планк об основных началах теории теплоты».— Научное обозрение. СПб., 1898, № 10, 1737—1755. [34].
2. **Отношение новейшей физики к механистическому мировоззрению.** Доклад, прочитанный 10 (23) сентября 1910 г. на 82-м Съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Кенингсберге. Пер. с нем. Е. Г. Фейгельсона. СПб., 1911, 44 стр.; то же под заглавием «Положение новейшей физики по отношению к механистическому мировоззрению».— В сб.: Новые идеи в физике, № 2. Эфир и материя. Под ред. И. И. Боргмана. СПб., 1911, стр. 116—144; то же под заглавием: «Отношение новейшей физики к механистическому мировоззрению». Пер. с нем. И. Л. Левиптова. Одесса, 1911, 42 стр.; то же под заглавием «Отношение современной физики к механистическому мирозерцанию».— Физическое обозрение, Киев, 1911, 12, 129—150, то же под заглавием: «Отношение новейшей физики к механистическому мировоззрению».— В кн.: М. Планк. Физические очерки, 1925, стр. 34—54; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 51—71. [85].
3. **Единство физической картины мира.** Лекция, прочитанная 9 декабря

* В квадратных скобках указаны номера из общего списка научных трудов М. Планка.

- 1908 г. перед студентами естественно-научного факультета Лейденского университета. Пер. с нем. Г. А. Котляра. СПб., 1909, 43 стр.; то же под заглавием «Единство физического мирозерцания». — Физическое обозрение, Киев, 1910, 11, 68—83, 203—219; то же под заглавием «Единство физической картины мира». — В кн.: М. Планк. Физические очерки. М., Госиздат, 1925, стр. 5—33; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 23—50 [82].
4. **Теоретическая физика.** Восемь лекций, читанных в «Columbia university in the City of New York» весной 1909 г. Пер. с нем. И. М. Занчевского. СПб., 1911, 158 стр. [84].
 5. **О новейших термодинамических теориях (Тепловая теорема Нернста и квантовая гипотеза).** Доклад, читанный 16 декабря 1911 г. в заседании Немецкого химического общества в Берлине. Пер. с нем. Д. К. Добросердова. СПб., 1913; Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, отд. хим., 1913, 45, 1—16; то же под заглавием «Новейшие теории в термодинамике» (Теорема теплоты Нернста и гипотеза квант). Пер. с нем. С. А. Алексеева. Пг., 1920, 32 стр. [96].
 6. **О сущности света.** Речь, произнесенная 28 октября 1919 г. Максом Планком, проф. теоретической физики Берлинского университета. Пер. с нем. под ред. Н. П. Кастерина. Одесса, 1921, 16 стр.; то же под заглавием «Природа света». Пер. М. А. Блох с предисл. акад. П. П. Лазарева. Пг., 1922, 20 стр.; то же под заглавием «О природе света». — В кн.: М. Планк. Физические очерки. 1925, стр. 105—118; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 123—137. [129].
 7. **Новые пути физического познания.** Речь, произнесенная при вступлении в должность ректора Берлинского университета 15 октября 1913 г. Пер. В. Семенченко. — Под знаменем марксизма, 1923, № 1, 72—82; в кн.: М. Планк. Физические очерки. 1925, стр. 55—67; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 72—84. [102].
 8. **Возникновение и постепенное развитие теории квант.** Нобелевская речь, читанная 2 июня 1920 г. в Шведской академии наук в Стокгольме. Пер. с нем. Вл. Семенченко. — Под знаменем марксизма, 1923, № 2—3, стр. 121—133; в кн.: Теория относительности и материализм. Сборник статей. М.—Л., ГИЗ, 1925, стр. 15—28; то же под заглавием «Возникновение и развитие теории квантов». — В кн.: М. Планк. Физические очерки, 1925, стр. 120—133; то же под заглавием «Возникновение и постепенное развитие теории квант». — В кн.: Макс Планк. 1858—1958. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 32—45; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 138—151. [134].
 9. **Атомная теория Бора.** Пер. В. А. Иоффе. — В сб.: Новые идеи в физике, № 10, Строение атома. Под ред. проф. П. И. Боргмана. СПб., 1924, стр. 42—46. [145].
 10. **От относительного к абсолютному.** Речь, произнесенная в Мюнхене 1 декабря 1924 г. Пер. Н. М. Лихтейма. Вступит. статья З. Цейтлина. Вологда, 1925, 46, стр. [159].
 11. **Физические очерки.** Сборник речей и статей. Пер. с нем. Л. Я. Штрума. — М., ГИЗ, 1925, 136 стр.
 12. **Динамическая и статистическая закономерности.** Речь, произнесенная на торжественном заседании Берлинского университета по случаю столетнего юбилея со дня основания, 3 августа 1914 г. — В кн.: М. Планк. Физические очерки, 1925, стр. 68—82; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 99—114. [105].
 13. **Принцип наименьшего действия.** В кн.: М. Планк. Физические очерки. 1925, стр. 83—96; в кн.: М. Планк. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 85—98. [104].
 14. **Взаимоотношение физических теорий.** — В кн.: М. Планк. Физические очерки. 1925, стр. 97—104; в кн.: М. Планк. Единство фи-

- зической картины мира М., «Наука», 1966, стр. 115—122. [108].
15. **Физическая закономерность в свете новых исследований.**— Усп. физ. наук, 1926, 6, вып. 3, 177—199. [163].
 16. **Введение в общую механику.** Перевод с нем. под ред. и с предисл. Н. П. Кастерина. М.—Л., ГИЗ, 1927 (1926), 249 стр. [119].
 17. **Введение в механику деформируемых тел.** Пер. с нем. Л. Я. Штрума. М.—Л., ГИЗ, 1929, 207 стр. [131].
 18. **Картина мира современной физики.**— Усп. физ. наук, 1929, 9, вып. 4, 407—436; то же под заглавием «Картина мира новой физики». Пер. с нем. Ю. Румера.— Естествознание и марксизм, 1929, № 4, 6—24. [174].
 19. **О причинности.** Совм. с Э. Шредингером.— Под знаменем марксизма, 1930, № 1, 173—174.
 20. **Введение в теоретическую физику.** Часть I. Общая механика. М.—Л., Гостехиздат, 1932, 200 стр. [119].
 21. **Введение в теоретическую физику.** Часть II. Механика деформируемых тел. Пер. с нем. Л. Я. Штрума. М.—Л., 1932, 184 стр. [131].
 22. **Введение в теоретическую физику.** Часть III. Теория электричества. М.—Л., 1934, 183 стр. [139].
 23. **Введение в теоретическую физику.** Часть IV. Оптика. Пер. с нем. С. И. Лейтмана. М.—Л., 1934, 164 стр. [167].
 24. **Введение в теоретическую физику.** Часть V. Теория теплоты. Пер. с нем. П. Н. Успенского. М.—Л., ОНТИ, 1935, 228 стр. [182].
 25. **Принцип сохранения энергии.** Пер. с 4-го нем. изд. С. Г. Суворова и Р. Я. Штейнмана. Со вступительной статьей С. Г. Суворова. М.—Л., ОНТИ, 1938, LI, 236 стр. [98].
 26. **Теория теплового излучения.** Пер. с нем. М. Г. Черниховского и С. В. Вонсовского. Под ред. М. Ельяшевича. М.—Л., ОНТИ, 1935, 204 стр. [73].
 27. **Смысл и границы точной науки.**— Вопросы философии, 1958, вып. 5, 102—112. [226].
 28. **Научная автобиография.** Пер. В. С. Кудрявцева.— Усп. физ. наук, 1958, 64, вып. 4, 625—637; в кн.: Макс Планк. 1858—1958. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 11—31; в кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 3—22. [236].
 29. **Гендрик Антон Лоренц.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 152—165; в кн.: Гендрик Антон Лоренц. Старые и новые проблемы физики. М., «Наука», 1970, стр. 250—263. [170].
 30. **Макс фон Лауэ.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 166—169. [176].
 31. **Джеймс Клерк Максвелл и его значение для теоретической физики в Германии.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 170—182; в кн.: Дж. К. М а к с в е л л. Статьи и речи. М., «Наука», 1968, стр. 231—242. [188].
 32. **К семидесятилетию Арнольда Зоммерфельда.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 200—203. [214].
 33. **Макс фон Лауэ.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 204—206. [217].
 34. **Академические речи.**— В кн.: М. П л а н к. Единство физической картины мира. М., «Наука», 1966, стр. 207—230. [235].

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ *

- Абрагам М. (Abraham M.) 455, 467, 470, 488, 494, 496, 755, 756
 Авогадро А. 49, 59, 66, 441, 636, 746
 Айтц К. 654
 Альтгоф 652
 Ампер 545
 Ангстрем К. (Angström K.) 687
 Аронс Л. 521, 565, 567, 687
 Аррениус С. (Arrhenius S.) 68, 168, 652, 653, 746—750
 Архимед 690
- Байш Э. (Baish E.) 708
 Бальмер 610
 Бар Е. 609
 Бауэр Г. 433, 649
 Бах И. С. 654
 Бейер О. 673
 Беккерель А. 460, 508
 Бекман Г. (Beckmann H.) 229, 258, 688
 Бенеке 739
 Бертолле 22, 24
 Бертран 120
 Бестельмейер А. (Bestelmeyer A.) 464, 465
 Бец 565
 Бецольд В. 526, 565, 567, 653
 Блазиус 565
 Блондло 540
 Бозе (Bose) 707
 Бойль 49, 68, 747
 Больцман Л. (Boltzmann L.) 53, 104, 111—113, 116, 117, 120, 121, 138, 140—142, 154, 195, 205, 228, 234, 252, 253, 256, 257, 261, 262, 268, 269, 284, 291, 299, 300, 313, 370, 396, 434, 439—441, 471, 486, 506, 512, 539, 605—607, 624, 625, 637, 655, 656, 658, 660, 678, 687, 688, 690, 696, 698—701, 702, 703, 704, 711, 715, 719, 722, 740, 752
 Бор Н. 394, 400, 401, 442, 513, 579, 610—612, 661, 675, 685, 707, 710, 726
- Борн М. (Born M.) 151, 320, 398, 418, 442, 498, 513, 514, 584, 609, 705, 720, 721, 760
 Браун Ф. (Braun F.) 177, 178, 181, 182, 184, 185, 188, 741, 743, 744
 Бриллюэн Л. 304, 721, 726
 Бройль Л. де 394, 398, 423, 442, 514, 584, 678, 699
 Буэ дю 534, 687
 Бьеркнес В. 604, 657, 687
 Бьерум Н. (Bjerrum N.) 170, 314, 609
 Бьючи П. Ф. (Büchi P. F.) 171, 175, 176
- Вааге (Waage) 36, 45, 58, 59, 66, 750, 753
 Вагнер 610
 Ван-дер-Ваальс (Van der Waals jr.) 53, 276, 721
 Ваннер Г. (Wanner H.) 229, 236
 Вант-Гофф (Van't Hoff) 36, 47, 48, 61, 63, 65, 66, 68, 168, 746—750, 753
 Варбург Э. (Warburg E.) 70, 98—101, 549, 550, 567, 610, 673, 718, 721, 722, 735, 736
 Василевский Ф. 710
 Вебер В. 509, 517, 523, 537, 545, 554, 591, 652
 Вебер Х. Ф. (Weber H. F.) 686
 Вебстер 610
 Вейерштрасс 669
 Венельт 463
 Вережде Т. 339
 Вессель В. 417, 418
 Видеман Г. (Wiedemann G.) 89, 546—548
 Видеман (Wiedemann E.) 228
 Вин В. (Wien W.) 194, 226, 228—230, 232, 234, 235, 237, 238, 245, 247, 249—251, 255, 256, 258, 259, 262, 263, 265, 272, 276, 284, 300, 302, 306, 309, 310, 370, 436—438, 508, 510, 512, 545, 552, 605, 606, 659, 677, 686—695, 702, 704, 707—709, 711, 714, 719—721, 727

* Страницы указателя, набранные курсивом, относятся к Приложению.

- Винн О. 545
 Винд 545
 Винер О. 534, 536
 Вихерт Э. 508
 Вольта 77, 78
 Вуд Р. (Wood R. W.) 671, 697, 698
 Вюльнер 65
- Гааз А. (Haas A. E.) 293, 294, 303—306, 733
 Гааз-Лоренц Г. Л. де 186
 Гаген Э. 540
 Гайль 756
 Галилей 393, 666, 685, 739
 Гамильтон 286, 300, 301, 303, 304, 306, 399, 403, 405, 407, 415, 422, 446, 506, 577, 583, 665, 726, 727, 734
 Гарбассо 687
 Гаусс 573
 Гейгер Г. 442, 608
 Гейзенберг В. (Heisenberg W.) 394, 398, 399, 420, 442, 514, 581, 582, 584—586, 678, 697, 717, 760
 Гей-Люссак 18, 68, 747
 Гельм Г. 593, 655
 Гельмгольц Г. (Helmholtz H.) 9, 15, 69, 70, 76, 87, 97—102, 109, 111, 235, 433, 469, 472, 473, 506, 508, 509, 517, 524, 527, 528, 537, 545, 550, 553—555, 564, 565—567, 597, 617, 621, 634, 636, 638, 642, 649, 651—653, 672, 696, 735, 736, 738, 740
 Гендерсон П. (Henderson P.) 170, 171, 173, 176
 Герлах (Gerlach W.) 384
 Герц Генрих (Hertz H.) 238, 308, 434, 467, 506, 507, 509, 510, 516—530, 537, 539, 541, 554, 565—567, 592, 604, 613, 638—642, 647, 653, 673, 691, 700, 706, 730
 Герц Густав (Hertz G.) 326, 442, 513, 589, 610, 733
 Гёте 601, 603, 689
 Геттнер Г. (Hettner G.) 366, 609
 Гиббс Дж. У. (Gibbs J. W.) 9, 36, 37, 53, 112—118, 141, 142, 154, 300, 301, 433, 651, 727, 735, 738, 745, 746, 751
 Гизе В. 545
 Гийо Ж. (Guyot J.) 170
 Гитторф В. (Hittorf W.) 83, 675
 Глебов Л. А. 709
 Голицын Б. Б. 721
 Гольдгаммер Ц. А. 545, 706
 Гофман К. 672
 Гу Дж. (Gouy G.) 170
 Гульдберг Б. (Guldberg B.) 36, 45, 58, 59, 66, 750, 753
- Гуттен У. фон 549
 Гюйгенс 596, 612, 632, 639, 739
- Дамаскин Б. 735
 Даниэль 105
 Дебай П. (Debye P.) 151, 287, 320, 513, 562, 609, 611, 715, 716
 Дебре (Debray) 46
 Девиль (Deville) 34
 Декарт Р. 739
 Денина Е. (Denina E.) 170
 Джинс Д. (Jeans J. H.) 283, 284, 286, 294, 301, 688, 689, 695, 704, 711, 714, 715, 720—722, 729
 Джонсон К. Р. (Johnson K. R.) 170
 Джоуль П. 597, 617, 740
 Дирак П. А. М. 442, 514, 584
 Долль 525
 Доплер 307
 Друде П. (Drude P.) 237, 257, 269, 509, 531—552
 Дэви Г. 740
 Дэвиссон К. 514
 Дюбуа-Реймон Э. 565, 566, 631
 Дюгем П. (Duhem P.) 37, 536, 752
- Евклид 511
- Жолли Ф. 433, 649
- Зееман 545, 677
 Зейдель Л. 433, 649
 Зелиг К. (Seelig C.) 721
 Зелмейер 554
 Зигбан М. 611
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 134, 153, 297, 305, 308, 310, 312, 339, 353, 356, 409, 424, 442, 513, 561, 610, 663, 675, 677, 721, 723, 727, 734
- Иордан П. 398, 442, 514, 584
 Иоффе А. Ф. (Ioffe A.) 710, 731, 732
- Каблуков И. А. 746
 Кайзер Г. 675
 Камерлинг-Оннес Г. 309, 310, 721, 723, 728
 Кант 563, 632
 Каратеодори К. 669, 670
 Карман Т. (Karman Th.) 151, 320, 513, 609
 Карно С. 9, 102—104, 303, 304, 308, 592, 593, 618, 620, 726, 727, 737, 739, 740
 Карстен Г. 524, 652
 Кауфман В. (Kaufmann W.) 445, 449—451, 453, 456, 458, 459, 462, 464, 545, 754—756

- Квинке (Quincke) 93
 Кеезом (Keesom H.) 134
 Кельвин лорд (см. В. Томсон)
 Кениг А. (König) 93, 235, 535, 735
 Кеплер 393, 632
 Кеттелер 554
 Кибитц Ф. 544
 Кирхгоф Г. (Kirchhoff) 18, 191, 226, 230, 236, 246, 262, 263, 284, 289, 433, 434, 506, 512, 517, 533, 539, 564, 603, 604, 613, 649—651, 653, 657, 710
 Клайн Б. 707
 Клаузиус Р. (Clausius R.) 9, 11—13, 17—19, 24, 29, 37, 47, 70, 71, 102—104, 112, 119, 230, 246, 263, 431—433, 506, 528, 593, 612, 617, 619—621, 623, 626, 627, 629, 650, 651, 655, 737, 738, 740, 742
 Книппинг П. 508, 560, 563
 Кнудсен М. 721, 722
 Коген Ф. 121, 122
 Кольдинг 597, 740
 Кольрауш Ф. 83, 567, 673, 678
 Комптон 718
 Кон Э. (Kohn E.) 104, 539
 Коперник 632, 673
 Коппе де 65
 Кофелигети Р. (Koversligethy R.) 686
 Крафтс (Crafts) 35
 Крисс (Kries Joh.) 262
 Крова А. (Crova) 686
 Кронекер 669
 Крукс 688
 Крутков Ю. А. 710, 714
 Крюгер 736
 Куммер 669
 Кундт А. 550, 565, 567, 653, 675, 677
 Курльбаум Ф. (Kurlbaum F.) 231, 245, 249, 251, 255, 258, 266, 272—274, 283, 293, 438, 512, 589, 605, 659, 673, 687, 689, 692, 693, 708
 Кюри М. 308, 727

 Лагранж 448, 450, 577, 715, 755
 Ланглей С. П. (Langley S. P.) 686, 687
 Ландау Л. Д. 715
 Ландольт 566
 Ланжерен П. 301—303, 305—307, 309, 721, 723
 Лармор Дж. (Larmor J.) 287, 705, 730
 Лауэ М. (Laue M.) 370, 371, 439, 442, 508, 561—563, 567, 594, 627, 660, 706
 Лебедев П. И. 721
 Лебединский В. К. 710
 Леверье 611
 Лезем 545
 Лейбниц Г. В. 556—560, 608, 661, 670, 703, 739
 Леман-Филес Р. 650
 Лёммель (Lömmel E.) 231, 686
 Лемуан (Lemoine G.) 32, 52
 Ленард Ф. 303, 508, 545, 589
 Ленин В. И. 759
 Ленц Э. Х. 743
 Лехер (Lecher E.) 231, 540, 567
 Ле Шателье (Le Chatelier H.) 177, 180—182, 184, 185, 188, 741—743
 Либих 740
 Липман Г. (Lippmann) 70, 91—94, 97, 98, 101, 735
 Ливилль 286, 303
 Лодж О. 106, 109
 Лоренц Г. А. (Lorentz H. A.) 237, 276, 282—284, 288, 292, 297, 299, 300, 302, 303, 305, 306, 309, 310, 371, 445, 455, 467, 469, 494, 497, 498, 509, 510, 545, 568, 569, 585, 604, 616, 644, 646, 690, 695, 704, 706, 720—725, 727, 728, 733, 754—756
 Лошмидт Й. 257, 269, 440, 441, 546, 660
 Луммер О. (Lummer O.) 195, 228, 229, 234, 236, 249, 250, 255, 258, 259, 266, 272, 273, 283, 284, 293, 436, 439, 512, 589, 605, 606, 657, 659, 687, 688, 693, 695, 705, 708

 Майер О. Е. (Meyer) 257, 269
 Майер Ю. Р. 553, 597, 617, 636, 740
 Майкельсон (Michelson A. A.) 469, 510, 589, 641, 685
 Мак-Ларен С. (McLaren S. B.) 733, 734
 Максвелл Дж. К. (Maxwell C.) 47, 112, 192, 194, 292, 308, 310, 395, 396, 434, 506, 514, 523, 524, 526—528, 537—539, 554, 583, 591, 592, 611, 612, 617, 640—642, 666, 671, 685, 703, 704, 715, 717, 722, 727—731, 758
 Маршотт 18
 Масье 15
 Мах О. (Mach E.) 593, 607, 630—633, 655, 758
 Мейер Л. (Meyer L.) 68, 747
 Мейер Ф. (Meier) 35
 Меллонн М. 592
 Милликен 608, 610, 718
 Минковский Г. 510, 644, 645, 647
 Михель Г. (Michel G.) 439, 671, 695
 Михельсон В. А. 686, 689, 710
 Мозенгейль К. Ф. (Mosengeil K.) 470—472, 488
 Мопертюн 670
 Морли (Morley E. W.) 469, 510
 Мюллер Г. 431, 649

- Натансон Е. (Natanson E.) 53
 Натансон Л. (Natanson L.) 53, 290
 Науман (Naumann Al.) 30, 33, 35
 Нейман К. (Neumann C.) 69, 433, 651
 Нейман Ф. 518, 523, 533, 539, 554, 634, 639, 640, 740
 Нернст В. (Nernst W.) 69, 84, 87, 89, 103, 105, 123, 134, 135, 137, 168, 292, 306, 308, 310, 311, 313, 316—318, 390, 513, 536, 566, 609, 654, 662, 710, 721—723, 726, 728, 731, 732, 736, 747, 750, 751
 Неттнер Г. 671
 Николс Е. Ф. (Nicols E. F.) 687, 688
 Николь 192
 Ньютон И. 288, 393, 446, 467, 507, 577, 585, 591, 595, 598, 608, 632, 646, 661, 666, 685, 697, 703, 704

Ом 104
 Опп У. (Opp U.) 119, 120
 Оствальд В. (Ostwald W.) 39, 53, 58, 60, 65, 68, 93, 433, 593, 607, 613, 654—656, 742, 747, 750, 752, 757

 Паальцов А. 565, 567, 653
 Паули В. 514
 Пашен Ф. (Paschen F.) 93, 195, 229, 232, 234, 245, 249, 272—274, 283, 436, 605, 611, 675, 686—689, 693, 708
 Пелла (Pellat) 79, 94
 Пельтье 71, 79
 Перрен Ж. 721, 723
 Петрий О. 735
 Планк Э. 697
 Плато 536
 Плюккер 507
 Пойнтинг 214, 495
 Полак Л. С. 707, 722
 Праут 636
 Прехт (Precht J.) 491
 Прингсхейм Э. (Pringsheim E.) 195, 228, 229, 234, 236, 249, 250, 255, 258, 266, 272—274, 283, 293, 436, 439, 512, 589, 605, 606, 657, 659, 688, 693, 695, 705, 708
 Птолемей 673
 Пуанкаре А. (Poincaré H.) 300—302, 307, 308, 339, 455, 467, 494, 534, 679, 704, 706, 721, 723, 724, 728, 733

 Раво М. (Raveau M. C.) 743
 Рауль 65, 746, 749
 Регельсбергер Э. 541
 Регенер 608
 Резерфорд Э. 442, 508, 608, 707, 721, 725
 Рейнганум М. (Reinganum M.) 294, 546
 Рёмер О. 611
 Ренкин (Rankine) 18
 Рентген В. К. 508, 535, 561, 562, 567, 596, 673
 Реньо 675
 Ридберг 610
 Рикке Э. (Riecke E.) 72, 509, 546
 Риман 511, 574
 Рис П. Т. 567
 Ритц В. (Ritz W.) 285, 610, 670
 Рихардс 235
 Рихарц Ф. (Richarz F.) 233, 257, 270, 442
 Ричардсон 718
 Риччи 536
 Рубенс Г. (Rubens H.) 229, 249, 251, 258, 272, 273, 283, 366, 438, 439, 512, 534, 540, 562, 565, 566, 589, 605, 609, 654, 659, 671—675, 677, 686—689, 692, 693, 695, 708, 721, 722
 Румфорд 740
 Рунге К. 197, 235, 675
 Рэлей (Rayleigh J.) 37, 109, 283, 284, 286, 294, 301—303, 306, 334, 535, 688, 689, 694, 695, 704, 711, 714, 715, 720, 721, 729
 Рюдорф 65

 Сакур О. (Sackur O.) 134, 314, 318, 513, 609
 Сеген 740
 Сименс В. 564
 Симон 456, 463, 465
 Содди Ф. 508
 Соколов В. А. 689
 Старосельская-Никитина О. А. 707, 722
 Стевин 739
 Стефан 228, 234, 262, 284, 471, 486, 537, 687, 704
 Стирлинг 133, 166, 261, 385, 441
 Стокс Г. 609
 Суннберн 106, 107, 109, 110

 Тамман (Tammann G.) 105
 Тейлор 241
 Тесла 544
 Тетроде Г. (Tetrode H.) 134, 137, 152, 314, 318, 390, 513, 609
 Тизен М. (Thiesen M.) 234, 243, 250, 263, 689
 Тиндаль Дж. (Tyndall J.) 686
 Толанский С. 707
 Томсен Ю. 58, 60
 Томсон В. 79, 80, 120, 640, 685, 740
 Томсон Дж. Дж. (Thomson J. J.) 80, 257, 270, 285, 288, 296, 303, 442, 545—547, 702, 705, 716, 725, 730, 733
 Тркал В. (Trkal V.) 138, 154
 Троост (Troost L.) 14, 33, 34

Уитстон 518

Фалес Милетский 613

Фарадей 79—81, 86, 88, 100, 632, 685

Федерсен 525

Физо 510, 641

Фогель Г. 664

Фойгт В. 237, 496, 531, 532, 535, 536, 545

Фоккер А. Д. (Fokker A. D.) 331—333, 733

Франк Дж. (Franck J.) 326, 442, 513, 589, 610, 733

Франклин Б. 393

Франкфурт У. И. 744

Франц 546, 547

Фредерикс В. К. 705

Френель 534, 585, 639, 640

Френк А. М. 744

Фридрих В. 508, 561, 563

Фрумкин А. Н. 735

Фурье 193, 197, 198, 200, 209, 322, 371, 374, 378

Хазенёрль Ф. (Hasenöhrle F.) 300, 306, 495, 647, 678, 679, 681, 721

Харнак А. 558

Хаутфейль (Hautefeuille P.) 14, 32

Хевисайд 109

Холборн Л. (Holborn L.) 687

Холл 520, 536

Хорстман (Horstmann A.) 9, 37, 47, 738

Христиансен К. (Christiansen C.) 687

Цельсий 49, 65, 233

Цермело Э. 656, 702

Шварцшильд К. 339, 664

Шеель 567

Шеррер 562

Шефер Кл. (Scheefer Cl.) 409, 424, 442, 663

Шидлов (Schidlof A.) 294, 303, 733

Шиллер 668

Шмидт Э. 669, 670

Шредингер Э. (Schrödinger E.) 144, 152—154, 394, 398—400, 402, 403, 417, 419, 421, 422, 424, 430, 442, 514, 577, 582, 584, 661, 678, 680

Штарк И. (Stark J.) 287, 296, 399, 611, 718, 727, 730

Штарке Г. (Starke H.) 461

Штейбинг (Steubing W.) 718

Штерн О. (Stern O.) 134, 152, 384, 390, 514

Эвершед 107

Эдлунд 79

Эйзенманн К. (Eisenmann K.) 734

Эйкен 609

Эйлер 388

Эйнштейн А. (Einstein A.) 144, 153, 155, 167, 282, 287, 291, 296, 297, 299, 302, 308, 314, 332, 370, 371, 392, 396, 442, 445, 446, 455, 469, 479, 489, 510—513, 573, 608, 609, 642, 661, 665, 667, 673, 685, 705—707, 710—712, 716—723, 727, 728, 730, 752—756, 758, 759, 760

Экснер Ф. 678, 679

Эпштейн П. С. 611, 744

Эренфест П. (Ehrenfest P.) 138—143, 154, 162, 180, 182, 184, 188, 343, 498, 609, 612, 710—715, 734, 743, 744

Эренфест-Афанасьева Т. А. (Ehrenfest Th.) 162, 186, 741, 742

Эрмит 425—427

Якоби 399, 403, 405, 407, 415, 422, 583

Ян Г. 566

Янке (Jahnke E.) 250, 708

Bergfeld S. 178

Bose E. 490

Braun G. 94

Bühl A. 168

Byk A. 472

Chwolson O. D. 178, 180, 183

Deventer van 47

Dojes P. H. 231

Feitelberg S. 178

Harstmann A. 18

Helmholtz R.

Hermann A. 697, 707, 727

Hopf L. 371

Ippisch 162

Kangro H. 707

Krigar-Menzel O. 233

Reicher 47

Rooseboom B. 72

Smoluchowski M. 231

Spring 48

Uljanin W. 231

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	5
--------------	---

ТЕРМОДИНАМИКА

О принципе возрастания энтропии. Первое сообщение	9
О принципе возрастания энтропии. Второе сообщение	25
О принципе возрастания энтропии. Третье сообщение	36
О принципе возрастания энтропии. Четвертое сообщение	69
Замечания по поводу принципа Карно — Клаузиуса	102
Мистер Суинберн и энтропия	106
Энтропия	109
О механическом смысле температуры и энтропии	111
О теореме Клаузиуса для необратимых циклов и о возрастании энтропии	119
К кинетической теории газов. Критическое исследование	121
Об абсолютной энтропии одноатомных тел	123
Абсолютная энтропия и химическая константа	138
О статистическом определении энтропии	144
Новое статистическое определение энтропии	154
О разности потенциалов слабых растворов	168
О разности потенциалов слабых растворов. Второе сообщение	173
Принцип Ле Шателье — Брауна	177
Замечания о количественном параметре, параметре интенсивности и стабильном равновесии	186

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

О необратимых процессах излучения	191
Энтропия и температура лучистой энергии	234
Об одном улучшении закона излучения Вина	249
К теории распределения энергии излучения нормального спектра	251
О законе распределения энергии в нормальном спектре	258
Об элементарном кванте материи и электричества	268
О необратимых процессах излучения. Дополнение	271
Законы теплового излучения и гипотеза элементарного кванта действия	282
Современное значение квантовой гипотезы для кинетической теории газов	311
Измененная формулировка квантовой гипотезы	325

О квантовых действиях в электродинамике	331
Физическая структура фазового пространства	339
О природе теплового излучения	370
К вопросу о квантовании одноатомного газа	384
Физическая реальность световых квантов	393
О работах Шредингера по волновой механике	398
Попытка синтеза волновой и корпускулярной механики	401
Попытка синтеза волновой и корпускулярной механики. Дополнение	417
Попытка синтеза волновой и корпускулярной механики. Второе сообщение	419
К истории открытия кванта действия	431

ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Принцип относительности и основные уравнения механики	445
Кауфмановские измерения отклонения β -лучей и их значение для динамики электронов	449
Дополнение к обсуждению измерений Кауфмана	462
К динамике движущихся систем	466
Замечания о принципе действия и противодействия в общей динамике	494
Равномерное вращение и лоренцево сокращение	498

СТАТЬИ И РЕЧИ

О новой физике	501
Теоретическая физика	506
Генрих Рудольф Герц	516
Пауль Друде	531
Заслуги Гельмгольца в теоретической физике	553
Готфрид Вильгельм Лейбниц	556
К 25-летию юбилею со дня открытия, сделанного В. Фридрихом, П. Книппингом и М. Лауэ	561
Воспоминания	564
Двадцать лет работы над физической картиной мира	568
Происхождение и влияние научных идей	590
Возникновение и постепенное развитие теории квант	603
Единство физической картины мира	613
Отношение новейшей физики к механистическому мировоззрению	634
Научная автобиография	649
Академические речи	664

ПРИЛОЖЕНИЕ

М. Планк и возникновение квантовой физики. Л. С. Полак . .	685
Замечания по поводу одной статьи М. Планка. А. Н. Фрумкин	735
Термодинамические работы М. Планка. У. И. Франкфурт . .	737
М. Планк как физико-химик. Ю. И. Соловьев	745
Работы М. Планка по специальной теории относительности. И. Я. Итенберг, У. И. Франкфурт	754
Философские взгляды М. Планка. Ю. В. Сачков, Э. М. Чудинов .	757
Библиография	762
Именной указатель	781

Макс Планк

Избранные труды

Утверждено к печати

Редакционной коллегией серии «Классики науки»

Редактор издательства В. П. Сироткина

Художественный редактор Н. Н. Власик

Технические редакторы Э. Л. Кунина, В. Д. Прилепская

Корректоры Т. В. Гурьева, И. А. Талалай

Сдано в набор 23/1 1975 г. Подписано к печати 5/VI 1975 г.

Формат 70×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 57,698.

Уч.-изд. л. 52,7. Тираж 4100. Тип. зак. 1635.

Цена 4 р. 05 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Опечатки и исправления

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
45	3 сн.	$= \vartheta$	$= 0$
327	6 сн.	$\frac{d\Omega}{4\pi}$	$\frac{d\Omega}{4\pi} dq$
329	13 св.	$e^{-\beta q^2}$	$e^{-\beta q^2} q dq$
471	3 сн.	$3c$	$3c^3$
755	4 и 7 св.	$\frac{v}{c^2}$	$\frac{v^2}{c^2}$

М. ПЛАНК

ИЗБРАННЫЕ
ТРУДЫ

